



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR
Engenharia

Comportamento Termomecânico de um Betão Refractário de 100% Alumina para Aplicações Monolíticas

Deesy Gomes Pinto

Tese para obtenção do Grau de Doutor em

Engenharia Mecânica

(3º ciclo de estudos)

Orientador: Prof. Doutor Abílio Manuel Pereira da Silva

Co-orientadora: Prof.^a Doutora Ana Maria Bastos da Costa Segadães

Covilhã, Outubro de 2011

Dedicatória

Dedico a presente Tese de Doutorado a todos os investigadores que estão a percorrer o árduo processo inerente a um programa Doutoral. E de forma a incentivar essas pessoas que estão neste exacto momento a iniciar ou a continuar essa nova caminhada, deixo aqui, postado, parte do Discurso pronunciado por *Albert Einstein* na ocasião do sexagésimo aniversário de *Max Planck*⁽¹⁾:

“O Templo da Ciência apresenta-se como um edifício de mil formas. Os homens que o frequentam, bem como as motivações morais que para ali os levam, revelam-se bem diferentes. Um se entrega à Ciência com o sentimento de felicidade que a potência intelectual superior lhe causa. Para ele, a Ciência é o desporto adequado, a vida transbordante de energia, a realização de todas as ambições. Assim deve ela manifestar-se! Muitos outros, porém, estão igualmente neste Templo exclusivamente por uma razão utilitária e não oferecem nada em troca a não ser sua substância cerebral! Se um anjo de Deus aparecesse e expulsasse do Templo todos os homens das duas categorias, o Templo ficaria bem vazio, mas, mesmo assim, ainda se encontrariam homens do passado e do presente. Entre estes encontraríamos nosso Planck. (...) Bem sei que, com nosso aparecimento, expulsamos, despreocupados, muitos homens de valor que edificaram o Templo da Ciência em grande, talvez em sua maior parte. Para nosso anjo, a decisão a tomar seria em vários casos bem difíceis. Mas uma certeza se me impõe. Não houvesse indivíduos como os excluídos, o Templo não teria sido edificado, da mesma forma que uma floresta não pode expandir-se se apenas contiver plantas trepadeiras! Na realidade, tais indivíduos se contentam com qualquer teatro para sua actividade. As circunstâncias exteriores é que decidirão sobre a carreira de engenheiro, de oficial, de comerciante ou de cientista. Todavia, olhemos de novo para aqueles que encontraram favor aos olhos do anjo. Mostram-se singulares, pouco comunicativos, solitários e, apesar desses pontos comuns, são menos parecidos entre si do que aqueles que foram expulsos. O que é que os conduziu ao Templo? A resposta não é fácil e certamente não pode aplicar-se a todos uniformemente”.

Mas para nós doutorandos, quais os factores que nos conduziram ao início desta caminhada até esse Templo? Será a curiosidade em descobrir qual a sensação experimentada pelos homens, cuja entrada nesse Templo, foi autorizada? Certamente que sim. E é com o presente trabalho científico que pretendo subir um degrau dessa extensa escadaria que dá acesso ao Templo da Ciência, que *Albert Einstein* e demais cientistas de renome mundial ajudaram a edificar.

Agradecimentos

Seria este um trabalho que se apresentaria como incompleto, se nele não se fizesse referência às pessoas e meios de financiamento que, com o seu contributo mais ou menos directo, o tornaram possível; gostaria porém, de salientar aqueles que directamente contribuíram para levar a bom termo a realização deste trabalho e que em seguida refiro:

À Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) pela aprovação do Projecto de Investigação PTDC/CTM/66302/2006: *“Desenvolvimento de um betão refractário auto-escoante sem cimento para revestimentos monolíticos”*, que decorreu de 2008 a 2011, cujas verbas possibilitaram: o pagamento de uma bolsa de investigação (para a qual fui seleccionada através de concurso), idas a congressos nacionais e internacionais (factor que enriqueceu o meu conhecimento científico e sócio-cultural), aquisição de matérias-primas, equipamentos e softwares necessários para a realização do trabalho experimental e tratamento dos resultados obtidos.

À Comissão Mista entre a FCT e a Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior (CAPES, Brasil) pelo financiamento do Projecto de intercâmbio científico intitulado *“Caracterização termomecânica de betões refractários auto-escoantes de alumina”*, cujas verbas pagaram a viagem e estadia (Janeiro de 2011) que possibilitaram a minha visita ao Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais (GEMM), no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, Brasil, para compreender e acompanhar os testes de refractariedade sob carga (RUL)/sinterização assistida e de fluência (*“Creep”*), realizados com corpos de prova previamente preparados em Portugal.

Ao coordenador científico do GEMM, Prof. Doutor Victor Carlos Pandolfelli pela simpatia, apoio e amabilidade de ter aberto as portas do seu local de trabalho permitindo o contacto com uma realidade de investigação que é um modelo para quem quer que se dedique à caracterização de materiais refractários.

A Doutora Mariana Braulio, investigadora do GEMM pela amizade, apoio e disponibilidade na explicação e demonstração de todas as etapas dos ensaios de sinterização assistida (RUL) e também por ter despendido o seu tempo na realização dos testes de *“Creep”*.

Ao meu orientador científico, Prof. Doutor Abílio Manuel Pereira da Silva, gostaria de afirmar o meu reconhecimento por todo o apoio científico, material e humano, e pelo enorme interesse que, desde o primeiro momento, demonstrou pela realização deste estudo, e pelo empenho, não só na indicação de vias de abordagem, mas também no incentivo, na disponibilidade, na partilha de conhecimentos e na confiança que em mim depositou ao acreditar nas minhas capacidades.

À Prof.^a Doutora Ana Maria Bastos da Costa Segadães, co-orientadora científica da minha tese, gostaria agradecer todo o interesse, empenho e dinamismo com que acompanhou este trabalho. Pude sempre contar com a sua ajuda e amizade, e testemunhar uma enorme vontade em estabelecer e fortalecer as relações de cooperação entre a Universidade de Aveiro e a Universidade da Beira Interior, o que possibilitou a realização de várias deslocações quer minhas, quer da co-orientadora, as quais permitiram discussões científicas muito enriquecedoras. O seu contributo foi muito além de uma simples co-orientação.

Ao Prof. Doutor Tessaleno Campos Devezas, por ter sido o primeiro elemento do grupo de investigação a estudar uma temática tão vasta e complexa como é o comportamento termomecânico de um material refractário. Agradeço por, com seu saber e experiência, ser uma fonte inesgotável de enriquecimento pessoal e profissional. O seu contributo foi fucral, nomeadamente em momentos de tomadas de decisão.

A todos os docentes, funcionários e doutorandos do Departamento de Engenharia Eletromecânica da Universidade da Beira Interior, pela simpatia, apoio e hospitalidade demonstrado no período compreendido entre Janeiro de 2008 e Julho de 2011, no qual o Laboratório de Materiais (8.13) tornou-se na minha segunda casa.

Ao Prof. Doutor António Luiz Pereira de Oliveira, meu professor de licenciatura, pelo exemplar profissionalismo demonstrado ao disponibilizar o Laboratórios de Construção, do Departamento de Engenharia Civil e Arquitectura da Universidade da Beira Interior, para a realização dos ensaios de reologia e empréstimo do equipamento para ensaios de Vicat.

Ao Filipe Afonso (bolseiro de iniciação científica) e ao Adam Grafton (aluno do programa IASTE), agradeço pelo companherismo e contributo prestado no trabalho experimental, no âmbito da caracterização reológica do material.

À Eng.^a Ana Paula Gomes, do Centro de Óptica da Universidade da Beira Interior, agradeço a preciosa contribuição e tempo despendido na análise e caracterização microscópica.

Ao Sr. Carlos Empis, Administrador Industrial da Abridada - Companhia Nacional de Refractários, S.A., pelo interesse e disponibilidade para a visita às instalações da empresa, de forma a visualizar os vários processos de fabricação e discutirmos pessoalmente sobre os materiais refractários mais vendidos pela empresa e quais as exigências actuais do consumidor.

Ao Gerente e Administrador da TERMOLAB - fornos eléctricos, S.A., Eng.º Francisco Simões, pelo profissionalismo demonstrado na execução técnica de dois protótipos: 1) forno revestido

com placas refractárias monolíticas executados com o material apresentado neste estudo, o que, futuramente, irá permitir a realização da sinterização “in situ”, a averiguação do comportamento do material sob ciclos térmicos e ainda a realização da análise termo gravimétrica (ATG) de materiais até 1500°C; 2) o protótipo para a realização, de acordo com os requisitos da Norma ASTM C583-05, de medidas de resistência mecânica (ensaios de flexão em 3 pontos) em temperaturas até 1500°C (“HMoR testing system Prototype”).

Ao Eng.º Nuno Cruz, analista da “StatSoft” pelo interesse e disponibilização imediata na organização do Curso STF15 - “Desenho Experimental com o Statistica” e o Curso STF5 - “Análise Multivariada”, a pedido individual.

Ao Prof. Doutor Luís Filipe Almeida Bernardo, meu professor de licenciatura e meu orientador de mestrado, pelo primeiro e decisivo incentivo à frequência e realização de um programa Doutoral.

Aos alunos da AFTEBI, ESTEBI, ENSIGUARDA e NERCAB, agradeço pela atenção, dedicação e ensino que me proporcionaram aquando da monitorização das suas aulas no âmbito da Formação Tecnológica e Profissional dos cursos de Mecânica e Tecnologia dos Materiais e Manutenção Industrial.

Aos que me são mais queridos, aos meus pais (Rosa e Manuel), irmãos (Renato e Maribel), cunhados (Daniel e Céu), sobrinhos (Germano, Núria, Lourenço e Afonso) e aqueles que já não estão comigo pelo encorajamento, compreensão, incondicional apoio despendido, por terem abraçado este meu desafio como se fosse deles, por continuarem a viver em função dos meus sonhos, por conseguirem ouvir a palavra não dita e, principalmente, por saber que estão e estarão sempre disponíveis para mim.

A todos os Amigos, por o terem sido. O vosso apoio, amizade e constante motivação foram cruciais, principalmente em momentos decisivos. Um grande Obrigado, em especial para Maria do Carmo, Luís Sousa, Gustavo Marques, Helga Monteiro, Mónica Ramos, Paula Escada, Cecília Pereira, Ximena Cubillos, Sabrina Semitela, João Ferro, Dora Lakka, Rui Paulo, Sónia Batista, Carlos Santos e outros cujo nome não é mencionado mas que serão eternamente recordados.

E por último lugar e não menos importante agradeço a tudo o que não se vê, mas que se sente, energizando-nos para que possamos ter a força necessária à realização de determinadas caminhadas.

Autobiografia

O meu percurso de vida...

Nasci a 2 de Dezembro de 1980, na cidade de Caracas, na Venezuela, no seio de uma família de portugueses naturais da Ilha da Madeira, mas emigrantes na Venezuela, no período de 1971 a 1989. Meus pais Manuel Gomes Rodrigues Cafofo e Rosa Maria Pinto Cafofo, já possuíam dois filhos: Renato, nascido em 1970 no Funchal, e Maribel, nascida em 1972 em Caracas, como eu.

Daisy Gomes Pinto teria sido o meu nome se o funcionário do Registo Civil, por sua própria iniciativa, não tivesse alterado o nome Daisy para Deesy, pois reiterou que não poderia registar um nome inglês naquele país da America Latina. Mas hoje, agradeço essa alteração pois tem-me proporcionado momentos únicos, nos quais prefiro soletrar o meu nome quando solicitado, em vez de o pronunciar, evitando assim futuros problemas de identidade.

Frequentei com aproveitamento o 1º e 2º anos da escolaridade primária, na “Unidad Educativa Colegio María Inmaculada”, em Caracas, Venezuela. Entretanto, meus pais haviam chegado à conclusão de que, por razões de instabilidade económica do país e de saúde do meu pai, não poderiam continuar a viver na Venezuela. A única alternativa foi regressar à Ilha da Madeira onde meus pais possuíam uma humilde casa, e assim se fez: meu pai vendeu tudo o que tinha alcançado durante 18 anos e eu e meus irmãos interrompemos os estudos, mudando-nos para Portugal definitivamente.

Já em Portugal, Ilha da Madeira, em Janeiro de 1990 continuei o 3º ano de escolaridade primária, na Escola Preparatória do Laranjal, Freguesia de Santo António, Funchal. No entanto, devido ao elevado número de erros na ortografia na época, a minha professora do ensino primário achou aconselhável repetir o 3º ano. Essa reprovação implicou a mudança de escola.

Em Outubro de 1990 reingressei no 3º ano de escolaridade, na Escola Preparatória do Campo do Marítimo, onde conheci a professora Arminda que marcou a minha vida. Uma pessoa amiga e atenciosa que em menos de três meses transformou-me na melhor aluna da sua turma. Completei em 1992, com excelente aproveitamento, o 4ºano de escolaridade.

Transitei posteriormente, ano lectivo 1992/1993, para a Escola Básica do 2º e 3º Ciclos de São Roque, onde permaneci cinco anos, tendo completado em 1997, com excelente aproveitamento, o 9ºano de escolaridade.

No ano lectivo 1997/1998 decidi tentar o ingresso no Liceu Jaime Moniz, no Funchal, no qual fui aceite. No entanto, foi necessário escolher uma área de estudos e, nessa época, não tinha a mínima ideia da profissão que queria exercer. Mas uma certeza tinha, idolatrava as ciências naturais, a matemática e a filosofia. Nesse sentido, optei por frequentar o Ensino Secundário do Curso Geral, o qual concluí em 2000, com classificação final de 18 valores.

Em Outubro de 2000, por influência familiar, ingressei na Licenciatura (pré-bolonha) em Engenharia Civil, na Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal. Os 3 primeiros anos não foram fáceis pois, sem ter frequentado a disciplina de Física no ensino secundário, senti que a Física era um obstáculo muito grande a ultrapassar, mas aos poucos fui conhecendo a influência dessa ciência que influencia todas as coisas deste mundo e no 4º ano da licenciatura optei pelo ramo de estruturas e construção, no qual me deparei não só com os diferentes tipos de estruturas, mas também com os materiais que as constituem. Completei o referido curso em 2005, com classificação final de 13 valores e com a certeza que queria prosseguir para a realização de um mestrado.

Em Setembro de 2005, após ter conversado com os vários docentes directores dos mestrados do Departamento de Engenharia Civil e Arquitectura, fui informada que o único mestrado que iria abrir vagas nesse ano lectivo (2005/2006) era o Mestrado em Sistemas de Informação Geográfica. E como a mudança de Instituição não estava nos meus planos, decidi ingressar no mesmo. Obtive classificação final de 14 valores, na parte lectiva. Para fins de obtenção do Grau de Mestre decidi abordar uma temática para a dissertação que ligasse o conhecimento que tinha obtido na parte lectiva do mestrado com o trabalho de investigação que estava a realizar na época, no âmbito de uma bolsa de investigação na área do Betão que era o meu único rendimento. Assim surgiu o tema da minha tese de Mestrado: “Contribuição para a Utilização de Betão de Alta Resistência em Vigas Estruturais”, aprovada em Junho de 2007, com a classificação final de Muito Bom, tendo sido a primeira do meu curso a concluir.

Afastei-me da investigação durante quase um ano para aprofundar os meus conhecimentos, na concepção e dimensionamento de estruturas e infraestruturas, mas nenhum tipo de concepção ou dimensionamento acalmava a minha alma como a investigação científica. Sem nunca ter desistido desse sonho, em 2008 fui seleccionada para a categoria de bolseira de investigação científica, do Projecto de investigação PTDC/CTM/66302/2006, intitulado de “Desenvolvimento de um betão refractário auto-escoante sem cimento para revestimentos monolíticos”. Baseado na temática do projecto supra referido foi elaborado um plano de trabalhos conducentes ao Grau de Doutor em Engenharia Mecânica, intitulado de “Comportamento termomecânico de um betão refractário de 100% alumina para aplicações monolíticas”, aprovado na Comissão Coordenadora do Conselho Científico da Universidade da Beira Interior, a 14 de Julho de 2008.

Estive matriculada nos anos lectivos 2008/2009, 2009/2010 e 2010/2011, como aluna de Doutoramento em Engenharia Mecânica, mas assumi desde o início que seria bolseira de investigação científica, a receber a remuneração mensal que o projecto supra referido contemplava, a de um licenciado, mesmo possuindo o Grau de Mestre. Sem bolsa de doutoramento e sem remuneração suficiente para o pagamento da totalidade das propinas de doutoramento, contribuí na qualidade de monitora na disciplina de “*Ciências dos Materiais*” nas licenciaturas em Engenharia Electromecânica e Engenharia Aeronáutica e na disciplina de “*Materiais*” na Licenciatura em Design Industrial, da Universidade da Beira Interior, para fins de redução de 50% das propinas de doutoramento, em todos os anos em que estive matriculada.

Paralelamente às minhas tarefas enquanto bolseira de investigação e aluna de doutoramento (2008-2011) também co-orientei os alunos de iniciação científica e contribuí na realização e respectiva explicação de ensaios experimentais nos laboratórios de Materiais (8.13) e Tecnologia Mecânica (8.14) do Departamento de Electromecânica da Universidade da Beira Interior, aquando das visitas realizadas à UBI por parte dos alunos do ensino secundário e de formação profissional da Região da Cova da Beira.

Mais recentemente, na primavera e verão de 2011, decidi mudar-me temporariamente para a Ilha da Madeira, em busca da paz necessária para a organização de ideias, no âmbito da escrita da presente Tese de Doutoramento.

Resumo

Pretendeu-se, com este trabalho, contribuir para o desenvolvimento de um betão refractário auto-escoante (SFRC) sem cimento (100% alumina) para aplicações monolíticas. Os SFRC são materiais refractários não conformados que têm vindo a substituir com grande êxito os conformados, particularmente nas indústrias do ferro e do aço, cimento, cal, vidro e utilidades públicas (incineradoras de resíduos sólidos).

Partiu-se de uma nova metodologia de optimização da composição granulométrica dum betão refractário, proposta por A.P. Silva⁽²⁾ em 2006, resultando numa mistura de 100% alumina, em que a matriz também é responsável pelo desenvolvimento das ligações hidráulicas do sistema. A metodologia de optimização baseia-se em tratar o betão refractário como um material compósito de duas fases, que é constituído por classes comerciais de partículas grossas (agregado) e partículas finas (matriz).

Usando uma matriz de características auto-escoantes previamente optimizada para a maximização da fluidez (em pasta), a minimização da adição de água e a maximização da resistência mecânica (após sinterização), iniciou-se o trabalho com a optimização da razão matriz/agregado, usando como controlo o índice de fluidez da pasta fresca e a resistência mecânica do betão sinterizado, em função da área superficial específica da mistura global.

A segunda etapa do trabalho consistiu na optimização da composição granulométrica do agregado. Nesta optimização foi aplicado o “software Statistica 7.0 - Industrial Statistics”, módulo de experiências com misturas (DOE) e superfícies de respostas (superfícies triangulares, cujos vértices são 3 classes comerciais, ingredientes, de alumina tabular). As composições das misturas experimentais foram definidas por um simplex formado por 10 pontos, obtendo-se as equações matemáticas que descrevem as propriedades estudadas.

Como base no trabalho de optimização, seleccionou-se a composição ideal de 100% alumina auto-escoante, que foi caracterizada enquanto mistura de partículas (pós secos), pasta fresca (argamassa húmida), produto consolidado “verde” e produto sinterizado. Para tal, realizaram-se ensaios laboratoriais de determinação da densidade de empacotamento, densidade aparente do sólido, densidade do corpo (“bulk density”), retracção linear, perda de massa, porosidade aparente, absorção de água, comportamento reológico da pasta, índice de fluidez, tempo de pressa, resistência mecânica em temperatura ambiente (MoR), em temperatura elevada (HMoR) e resistência ao choque térmico.

Como houve dificuldade em encontrar referências bibliográficas sobre materiais de composição similar (sem a adição de cimento), estendeu-se a comparação do comportamento reológico e termomecânico a uma composição equivalente mas com a adição de 1% de

cimento de aluminato de cálcio, com o intuito de compreender a influência de um teor reduzido de cimento sobre o comportamento da pasta fresca e o do refractário final em condições de serviço extremas (HMoR e choque térmico).

Os resultados nas diferentes etapas de otimização foram validados usando a metodologia de validação estatística e demonstram que o betão refractário auto-escoante de 100% alumina (SFRC), sem cimento, pode ser uma opção legítima quando um tempo de aplicação prolongado é exigido, ou desde que uma secagem rápida não seja exigida, resultando num revestimento refractário monolítico com elevada resistência mecânica sem sacrifício da resistência ao choque térmico.

Palavras-chave

Alumina; betão refractário auto-escoante; índice de fluidez; área superficial específica; empacotamento de partículas; tempo de presa; método de Vicat; choque térmico; micro fissuras; resistência mecânica em alta temperatura; cimento de aluminato de cálcio; metodologia de superfícies de resposta.

Abstract

This work was aimed at contributing to the development of a Self-Flow Refractory Castable (SFRC) without cement (100% alumina) to use in monolithic linings. SFRC are unshaped materials that have been replacing shaped refractories with great success, namely in the iron and steel industries, as well as in cement, lime, glass melting and public utilities (solid waste incineration).

The starting point was a new optimization methodology of the particle size composition of a refractory castable, proposed by A.P. Silva⁽²⁾ in 2006, which resulted in a 100% alumina mixture whose matrix is also responsible for the development of the hydraulic bonds within the system. Such optimization methodology regards the refractory castable as a two-phase composite material containing commercial size classes of coarse particles (aggregate) and fine particles (matrix).

Firstly, a self-flowing matrix already optimized for maximum flowability (as a paste), minimum added water and maximum mechanical strength (upon sintering), was used in the optimization of the matrix/aggregate ratio. The controlling parameters in this work were the fresh paste flowability index and the mechanical strength of the sintered concrete, as a function of the specific surface area of the overall mixture.

The second stage of the work consisted in the optimization of the aggregate particle size composition. This optimization was carried out using the software Statistica 7.0 - Industrial Statistics, design of experiments module (DOE) and response surfaces (triangular surfaces whose apexes are 3 commercial size classes, ingredients, of tabular alumina). The experimental mixtures compositions were defined by a 10-point simplex, and mathematical equations were obtained to describe the studied properties.

Based on that optimization work, the ideal self-flowing 100% alumina composition was selected and characterized as particles mixture (dry powder), fresh paste (wet mortar), green set concrete and sintered final product. To this aim, laboratorial tests were carried out to determine packing density, apparent density, bulk density, linear shrinkage, weight loss, apparent porosity, water absorption, paste rheological behaviour, flowability index, setting time, ambient and high temperature mechanical strength (MoR and HMoR), and thermal shock resistance.

Since no relevant references to similar materials (without added cement) were found in the literature, the work was extended to compare the rheological and thermomechanical behaviour of the equivalent castable containing 1% of calcium aluminate cement, seeking to understand the effect of a low cement content on the fresh paste behaviour and that of the final refractory under extreme service conditions (HMoR and thermal shock).

The results obtained in the various stages of the optimization work were statistically validated and demonstrate that the self-flow 100% alumina castable (SFRC) without cement, can be a legitimate choice when a long application time is desired, or as long as fast drying is not required, resulting in a monolithic refractory lining with high mechanical strength and uncompromised thermal shock resistance.

Keywords

Alumina; self-flow refractory castables; flowability index; specific surface area; particle packing; setting-time; Vicat method; thermal shock; micro cracks; high temperature strength; calcium aluminate cement; response surface methodology.

ÍNDICE

DEDICATÓRIA	III
AGRADECIMENTOS.....	V
AUTOBIOGRAFIA.....	VIII
RESUMO	XI
PALAVRAS-CHAVE	XII
ABSTRACT	XIII
KEYWORDS	XIV
LISTA DE FIGURAS	XVII
LISTA DE TABELAS	XXI
LISTA DE ACRÓNIMOS.....	XXIII

OBJECTIVOS E ENQUADRAMENTO..... 1

MOTIVAÇÃO PARA A REALIZAÇÃO DO TRABALHO	3
ENQUADRAMENTO DO PROBLEMA.....	5

CAPÍTULO 1 - ESTADO DA ARTE 9

NOTAS HISTÓRICAS - O MATERIAL BETÃO	11
A INDÚSTRIA E A EVOLUÇÃO DO BETÃO	12
A INDÚSTRIA E A UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS REFRACTÁRIOS	14
BETÕES REFRACTÁRIOS DE VÁRIOS TEORES DE CIMENTO	23

CAPÍTULO 2 - MATERIAIS, METODOLOGIA 33

ESTATÍSTICA E EXPERIMENTAL 33

DESCRIÇÃO DAS METODOLOGIAS EXPERIMENTAIS.....	35
CÁLCULO DAS MISTURAS	40
MODELAÇÃO ESTATÍSTICA	41
VARIAÇÃO DAS PROPORÇÕES DAS MISTURAS	51
PROPRIEDADES DA PASTA	57
PROPRIEDADES DO MATERIAL CONSOLIDADO “VERDE”	67
PROPRIEDADES MECÂNICAS	67
PROPRIEDADES FÍSICAS	69
PROPRIEDADES DO MATERIAL SINTERIZADO	73
PROPRIEDADES DO MATERIAL SINTERIZADO EM ELEVADAS TEMPERATURAS	76

CAPÍTULO 3 – ANÁLISE E DISCUSSÃO 85

DOS RESULTADOS 85

1ª FASE – DIMINUIÇÃO DO TEOR DE MATRIZ PARA O SFRC.....	87
2ª FASE – OPTIMIZAÇÃO DO AGREGADO	96
3ª FASE – SFRC OPTIMIZADO VERSUS SFRC COM 1% DE CIMENTO	101

<u>CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS</u>	<u>125</u>
CONCLUSÕES SOBRE OS RESULTADOS	127
PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	129
<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	<u>133</u>
<u>ANEXOS</u>	<u>147</u>
VALIDAÇÃO DAS SUPERFÍCIES DE RESPOSTA.....	149
LISTA DAS PUBLICAÇÕES RESULTANTES DO TRABALHO DE INVESTIGAÇÃO REALIZADO, NO PERÍODO FEVEREIRO DE 2008 A JULHO DE 2011	167

Lista de Figuras

FIGURA 1: REFRACTÁRIOS CONFORMADOS (REFRACTÁRIOS DA ABRIGADA): A) TIJOLOS EM SECAGEM EM TEMPERATURA AMBIENTE; B) LAREIRA DOMÉSTICA PRÉ-FABRICADA.	5
FIGURA 2: RESUMO QUANTITATIVO DOS ENSAIOS REALIZADOS DURANTE O PROGRAMA DOUTORAL.	7
FIGURA 3: ALGUMAS PEÇAS CERÂMICAS REFRACTÁRIAS QUE JÁ NÃO SE COMERCIALIZAM (PEÇAS GUARDADAS E QUE SERÃO EXPOSTAS NO FUTURO MUSEU DA EMPRESA REFRACTÁRIOS DA ABRIGADA).	14
FIGURA 4: EXEMPLOS DE ALGUNS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS EM ACIARIA SIDERÚRGICA: A) CONVERTIDOR DE “SIEMENS-MARTIN”; B) CONVERTIDOR DE “BESSEMER” ⁽³⁹⁾ ; C) CONVERTIDOR A SOPRO DE OXIGÉNIO POR CIMA ⁽⁴⁰⁾	16
FIGURA 5: MATERIAIS REFRACTÁRIOS PREPARADOS PARA A QUEIMA: A) REFRACTÁRIOS CONSOLIDADOS “VERDES” PROTEGIDOS LATERALMENTE POR REFRACTÁRIOS JÁ QUEIMADOS; B) FORNO COM ALIMENTAÇÃO A GÁS NATURAL, EM AQUECIMENTO CONTÍNUO; C) SAÍDA DOS REFRACTÁRIOS DO FORNO, APÓS SINTERIZAÇÃO (IMAGENS COLHIDAS NA EMPRESA REFRACTÁRIOS DA ABRIGADA).	16
FIGURA 6: PRODUÇÃO RELATIVA (%) DE MATERIAIS REFRACTÁRIOS NÃO MOLDADOS, NO JAPÃO ⁽⁴⁶⁾ : A) PERÍODO DE 1993 A 2004, B) APÓS 2004.	20
FIGURA 7: VARIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE MATERIAIS REFRACTÁRIOS MOLDADOS (CASO 1)) E NÃO MOLDADOS (CASO 2)), NOS EUA: REGIÃO I) DADOS DO ESTUDO (ATÉ 1997), E REGIÃO II) VALORES PREVISTOS 1997 A 2002 ⁽⁵⁶⁾	21
FIGURA 8: VARIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS BETÕES REFRACTÁRIOS EM FUNÇÃO DO TEOR DE CaO ADICIONADO ATRAVÉS DO HAC ⁽⁸¹⁾ : 1) TEOR DE ÁGUA DE MISTURA; 2) TEOR DE HAC ADICIONADO NA FORMA DE DISPERSÃO DE PÓS; 3) POROSIDADE ABERTA APÓS DESIDRATAÇÃO; 4) RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DO BETÃO SECO A 100°C; 5) RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DO BETÃO TRATADO A 1000°C; 6) DIÂMETRO MÉDIO DOS POROS; 7) TEMPERATURA MÁXIMA DE SERVIÇO; 8) RESISTÊNCIA À CORROSÃO. I) ZCC; II) ULCC; III) LCC; IV) MCC.	26
FIGURA 9: EFEITO DA TEMPERATURA DO PRIMEIRO TRATAMENTO TÉRMICO NA RESISTÊNCIA À FLEXÃO DE UM BETÃO REFRACTÁRIO DE ALTA-ALUMINA, EM FUNÇÃO DO LIGANTE USADO ⁽⁸¹⁾ : 1) “ALPHABOND”; 2) SÍLICA; 3) HAC.	29
FIGURA 10: TAXA DE DEFORMAÇÃO POR FLUÊNCIA DE BETÕES REFRACTÁRIOS À BASE DE CORUNDO, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA ⁽⁴⁶⁾ : ZONA 1) ULCC; ZONA 2) ZCC À BASE ρ - Al_2O_3 HIDRATÁVEL; 3) ZCC COM ALTO TEOR DE ρ - Al_2O_3 NA MATRIZ.	30
FIGURA 11: ASPECTO GERAL DAS TRÊS CLASSES DE ALUMINA TABULAR COMERCIAL QUE CONSTITUÍRAM O AGREGADO: A) [0,2-0,6] mm; B) [0,5-1,0] mm; E C) [1,0-3,0] mm ⁽¹⁰⁵⁾	36
FIGURA 12: PENEIRAÇÃO POR VIA HÚMIDA: A) COLUNA DE PENEIROS EM PROCESSO DE PENEIRAÇÃO; B) SOLUÇÃO COLOIDAL RESULTANTE DO PROCESSO DE PENEIRAÇÃO; C) SOLUÇÃO FINAL (EM REPOUSO), A DECANTAR, QUE APÓS SECAGEM DÁ ORIGEM AOS PÓS DE TAMANHO <500 MESH (<25 μ m) ⁽¹⁰⁵⁾	37
FIGURA 13: ANALISADOR DE PARTÍCULAS COULTER: A) VISTA GERAL DO ANALISADOR; B) EXEMPLO DE UMA CURVA CUMULATIVA.	38
FIGURA 14: COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA (EM ESCALA LOGARÍTMICA) DAS CLASSES DE ALUMINA UTILIZADAS, NO SFRC SEM CIMENTO.	39
FIGURA 15: COMPONENTES: A) NO CASO DE DOIS COMPONENTES $Q = 2$, $x_1 + x_2 = 1$, REPRESENTA UMA RECTA; B) NO CASO DE TRÊS COMPONENTES O ESPAÇO POSSÍVEL PARA A EXPERIÊNCIA COM MISTURAS É UM TRIÂNGULO; C) ARRANJO “SIMPLEX” PARA TRÊS COMPONENTES ($Q=3$) ^(111,117)	44
FIGURA 16: VÁRIOS EXEMPLOS DE ARRANJOS “SIMPLEX”: (A) {3,2}; (B) {3,3}; (C) {4,2}; (D) {4,3} ⁽¹¹¹⁾	45
FIGURA 17: MODELO LINEAR DE UMA MISTURA COM TRÊS INGREDIENTES COM: $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3$ ⁽¹¹¹⁾	47
FIGURA 18: EXEMPLOS DE ARRANJOS SIMPLEX E RESPECTIVOS PONTOS DE VERIFICAÇÃO: A) COMPONENTES x_1 , x_2 E x_3 ; B) “AN AUGMENTED SIMPLE-LATTICE DESIGN” ⁽¹¹¹⁾	47
FIGURA 19: DESIGN DO SISTEMA SIMPLEX PARA A RESTRIÇÃO ADOPTADA AO LONGO DO TRABALHO (0,80/0,10/0,10), COM OS DEZ PONTOS QUE DÃO ORIGEM A DEZ COMPOSIÇÕES DIFERENTES (COMPONENTES ORIGINAIS).	49
FIGURA 20: PROCEDIMENTO RESUMIDO PARA A OBTENÇÃO DAS PASTAS.	55
FIGURA 21: PROCEDIMENTO DE MISTURA: A) MISTURADORA DE ARGAMASSAS; B) HOMOGENEIZAÇÃO DA MISTURA DOS PÓS E C) ADIÇÃO INTERMITENTE DA ÁGUA ⁽¹⁰⁵⁾	56
FIGURA 22: DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE FLUIDEZ COM O ENSAIO DO CONE: A) SFRC NO ESTADO PASTA; B) VAZAMENTO DA PASTA PARA O MOLDE COM FORMA TRONCO-CÔNICA; E C) EXEMPLO DE UMA PASTA ESPALHADA NA MESA NIVELADA ⁽¹⁰⁵⁾	59
FIGURA 23: PORMENORES DO RECIPIENTE UTILIZADO NOS ENSAIOS DE FLUIDEZ: A) REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO RECIPIENTE TROCO-CÔNICO ⁽²⁾ ; B) RECIPIENTE TROCO-CÔNICO UTILIZADO NOS ENSAIOS DE IF NA MESA NIVELADA.	59

FIGURA 24: REPRESENTAÇÃO DO MODELO REOLÓGICO DE BINGHAM E DE UM FLUIDO NEWTONIANO ⁽²⁸⁾	62
FIGURA 25: PORMENORES DO REÓMETRO UTILIZADO: A) VISTA GERAL DE UM VISKOMAT NT; B) COPO DO VISCOSÍMETRO UTILIZADO; C) PÁ UTILIZADA PRÓPRIA PARA PASTAS; D) COPO PROVIDO COM A PÁ E COM UMA DAS PASTAS, EM POSIÇÃO DE ENSAIO.	63
FIGURA 26: APARELHO DE VICAT (EN 196:3:1994): A) PORMENOR DA PENETRAÇÃO DA AGULHA; B) VISTA LATERAL DO EQUIPAMENTO; C) VISÃO FRONTAL DO EQUIPAMENTO PARA DETERMINAR O FIM DA PRESA (MOLDE INVERTIDO); D) AGULHA (MEDIDAS EM [MM]).	65
FIGURA 27: METODOLOGIA DA NORMA NP EN 196-3 ADAPTADA: A) PASSOS 1 A 5; B) PASSOS 6 A 8.....	66
FIGURA 28: MATERIAL CONSOLIDADO VERDE: A) MOLDES METÁLICOS PREENCHIDOS COM A PASTA; B) CORPOS DE PROVA EM REPOUSO; C) CORPOS DE PROVA CONSOLIDADOS “VERDES”, APÓS SECAGEM NA ESTUFA.....	67
FIGURA 29: PORMENORES DA ESTUFA: A) ESTUFA DE SECAGEM CARBOLITE; B) O INTERIOR DA ESTUFA COM ALGUNS CORPOS DE PROVA, NO FINAL DA SECAGEM.....	67
FIGURA 30: ENSAIOS DE FLEXÃO EM 3 PONTOS: A) ESQUEMA DO ENSAIO DE FLEXÃO EM 3 PONTOS PARA A DETERMINAÇÃO DO MOR; B) CORPO DE PROVA EM POSIÇÃO DE ENSAIO; C) CORPO DE PROVA FRACTURADO APÓS ENSAIO.	69
FIGURA 31: MEDIÇÕES AOS CORPOS DE PROVA: A) PAQUÍMETRO “ABSOLUTE”, RESOLUÇÃO DE 0,05 MM, UTILIZADO NA MEDIÇÃO DA RETRACÇÃO LINEAR; B) CORPOS DE PROVA EM PESAGEM, APÓS SINTERIZAÇÃO.....	70
FIGURA 32: DETERMINAÇÃO DA MASSA DOS CORPOS DE PROVA: A) A SECO; B) E C) MASSA DO CORPO DE PROVA IMERSO; D) CORPO DE PROVA SATURADO (72 HORAS EM ÁGUA) ⁽¹⁴⁵⁾	72
FIGURA 33: RESUMO SUCINTO DAS ETAPAS DESDE A DESMOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA ATÉ A DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA.	74
FIGURA 34: CICLO DE SINTERIZAÇÃO ADOPTADO.	75
FIGURA 35: PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO: A) MUFLA UTILIZADA; B) CORPOS DE PROVA DISPOSTOS NA REGIÃO CENTRAL DA CÂMARA (PERMITINDO A CIRCULAÇÃO DAS CORRENTES CONVECTIVAS); C) CORPOS DE PROVA DURANTE A QUEIMA; D) CORPOS DE PROVA SINTERIZADOS ⁽¹⁰⁵⁾	75
FIGURA 36: EQUIPAMENTO UTILIZADO NA MEDIÇÃO DE V: A) IMAGEM DO EQUIPAMENTO “TICO PROCEQ” EM FUNCIONAMENTO; B) ESQUEMA UTILIZADO NA LEITURA DA VELOCIDADE DE PROPAGAÇÃO SÔNICA.	80
FIGURA 37: AMOSTRAS DO SFRC (M47,5A52,5_9C1) PREPARADAS PARA ATAQUE TÉRMICO.	81
FIGURA 38: PROTÓTIPO PARA A DETERMINAÇÃO DO HMOR: A) VISTA GERAL DO EQUIPAMENTO; B) O INTERIOR DO FORNO CONTENDO: PUNÇÃO E MESA DE APOIO PARA A COLOCAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA E O TERMOPAR ⁽¹¹⁷⁾	82
FIGURA 39: AVALIAÇÃO DA REFRACTARIEDADE SOB CARGA: A) MOLDES UTILIZADOS PREENCHIDOS EM SECAGEM; B) CORPOS DE PROVA PRONTOS PARA ENSAIO; C) VISTA DO EQUIPAMENTO RUL.	83
FIGURA 40: EFEITO DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (“SPECIFIC SURFACE AREA (SSA)”) DAS MISTURAS ANALISADAS DE VÁRIOS TEORES NAS PROPRIEDADES DO SFRC, SEM CIMENTO: A) ÍNDICE DE FLUIDEZ (“FLOWABILITY INDEX (FI)”); B) RESISTÊNCIA MECÂNICA (MOR) APÓS SINTERIZAÇÃO.	88
FIGURA 41: EVOLUÇÃO DA RESISTÊNCIA AO ESCOAMENTO EM FUNÇÃO DO TEMPO, PARA AS MISTURAS EXECUTADAS EM FUNÇÃO DO MÓDULO DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO AGREGADO E PARA AS MISTURAS SELECIONADAS (M45A55 E M47,5A52,5_9), OBTIDAS EM FUNÇÃO DA FRACÇÃO DA MATRIZ NA MISTURA GLOBAL: A) PERFIL EM “ESCADA”; B) PERFIL “PATAMAR”.	90
FIGURA 42: VARIAÇÕES OBSERVADAS NAS PROPRIEDADES DO MATERIAL SINTERIZADO (1ª FASE): A) RETRACÇÃO LINEAR, RL; B) PERDA DE MASSA, PM.	92
FIGURA 43: VARIAÇÕES OBSERVADAS NA RESISTÊNCIA MECÂNICA DAS MISTURAS (1ª FASE).....	92
FIGURA 44: VARIAÇÕES OBSERVADAS NAS PROPRIEDADES DO MATERIAL SINTERIZADO (1ª FASE): DENSIDADE APARENTE, DA.....	93
FIGURA 45: VARIAÇÕES OBSERVADAS NAS PROPRIEDADES DO MATERIAL SINTERIZADO (1ª FASE): DENSIDADE DO CORPO (“BULK DENSITY, (BD)”).	94
FIGURA 46: VARIAÇÕES OBSERVADAS NAS PROPRIEDADES DO MATERIAL SINTERIZADO (1ª FASE): ABSORÇÃO DE ÁGUA, AA.....	94
FIGURA 47: VARIAÇÕES OBSERVADAS NAS PROPRIEDADES DO MATERIAL SINTERIZADO (1ª FASE): POROSIDADE APARENTE, PA.....	95
FIGURA 48: VARIAÇÕES OBSERVADAS NA RESISTÊNCIA MECÂNICA DAS MISTURAS (2ª FASE) APÓS SINTERIZAÇÃO.	97
FIGURA 49: VARIAÇÕES OBSERVADAS NAS PROPRIEDADES DO MATERIAL SINTERIZADO COM 47,5% DE MATRIZ (SEM CIMENTO): DENSIDADE APARENTE, DA.	97
FIGURA 50: VARIAÇÕES OBSERVADAS NAS PROPRIEDADES DO MATERIAL SINTERIZADO COM 47,5% DE MATRIZ (SEM CIMENTO): DENSIDADE DO CORPO (“BULK DENSITY”, BD).	98
FIGURA 51: VARIAÇÕES OBSERVADAS NAS PROPRIEDADES DO MATERIAL SINTERIZADO COM 47,5% DE MATRIZ (SEM CIMENTO): ABSORÇÃO DE ÁGUA, AA.	98

FIGURA 52: VARIAÇÕES OBSERVADAS NAS PROPRIEDADES DO MATERIAL SINTERIZADO COM 47,5% DE MATRIZ (SEM CIMENTO): POROSIDADE APARENTE, PA.	99
FIGURA 53: SUPERFÍCIE DE RESPOSTA TRIÂNGULAR: A) ÍNDICE DE FLUIDEZ, IF [%]; B) RESISTÊNCIA MECÂNICA, MOR [MPa].	100
FIGURA 54: DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DA MISTURA M47,5A52,5_9 E DAS RESPECTIVAS CLASSES ORIGINÁRIAS.	101
FIGURA 55: EVOLUÇÃO DA RESISTÊNCIA AO ESCOAMENTO EM FUNÇÃO DO TEMPO, PARA AS MISTURAS SEM E COM CIMENTO (M47,5A52,5_9 E M47,5A52,5_9C1): A) PERFIL EM “ESCADA”; B) PERFIL “PATAMAR”.....	103
FIGURA 56: DENSIDADE DE EMPACOTAMENTO DAS MISTURAS MA9 E MA9C1.	104
FIGURA 57: REGISTO FOTOGRÁFICO DA VARIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO SFRC SEM CIMENTO À TEMPERATURA AMBIENTE (1,2,3, 4, 6, 12H).	106
FIGURA 58: CONTINUAÇÃO DO REGISTO FOTOGRÁFICO DA VARIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO SFRC SEM CIMENTO À TEMPERATURA AMBIENTE (24,48H).	106
FIGURA 59: REGISTO FOTOGRÁFICO DA VARIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO SFRC SEM CIMENTO EM ESTUFA A 40°C (1,2,3,6H).	106
FIGURA 60: REGISTO FOTOGRÁFICO DA VARIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO SFRC COM CIMENTO À TEMPERATURA AMBIENTE (1,2,3H).	106
FIGURA 61: CONTINUAÇÃO DO REGISTO FOTOGRÁFICO DA VARIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO SFRC COM CIMENTO À TEMPERATURA AMBIENTE (4,6H).	107
FIGURA 62: VOLUME CONSOLIDADO RELATIVO DO SFRC SEM E COM CIMENTO, EM FUNÇÃO DO TEMPO.	107
FIGURA 63: SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA A EVOLUÇÃO DO VOLUME CONSOLIDADO RELATIVO, EM FUNÇÃO DO TEMPO: A) SFRC SEM CIMENTO (MA9, TEMP.AMB.); B) SFRC SEM CIMENTO (MA9, EM ESTUFA (40°C)); C) SFRC COM CIMENTO (MA9C1, TEMP.AMB.).	109
FIGURA 64: PROPRIEDADES DO SFRC SEM E COM CIMENTO: DENSIDADE APARENTE (DA), BULK DENSITY (BD), APÓS 72 HORAS DE IMERSÃO EM ÁGUA).	110
FIGURA 65: PROPRIEDADES DO SFRC SEM E COM CIMENTO (APÓS 72 HORAS DE IMERSÃO EM ÁGUA): ABSORÇÃO DE ÁGUA (AA) E POROSIDADE APARENTE (PA).	110
FIGURA 66: RESISTÊNCIA MECÂNICA DO SFRC SEM E COM CIMENTO, EM DOIS ESTADOS: SINTERIZADO E CONSOLIDADO “VERDE”.	111
FIGURA 67: RESISTÊNCIA MECÂNICA (MOR) DO SFRC SEM E COM CIMENTO, EM FUNÇÃO DOS CICLOS DE CHOQUE TÉRMICO E RESPECTIVAS TEMPERATURAS.	112
FIGURA 68: SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA A EVOLUÇÃO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA (MOR), EM FUNÇÃO DOS CICLOS TÉRMICOS E DA TEMPERATURA: A) SFRC SEM CIMENTO (M47,5A52,5_9); B) SFRC COM CIMENTO (M47,5A52,5_9C1).	114
FIGURA 69:VARIAÇÃO RELATIVA DA VELOCIDADE SÓNICA (VS), EM FUNÇÃO DOS CICLOS TÉRMICOS E DA TEMPERATURA: A) SFRC SEM CIMENTO (MA9); B) SFRC COM CIMENTO (MA9C1).	116
FIGURA 70: VARIAÇÃO RELATIVA DO MÓDULO DE ELASTICIDADE DINÂMICO (E_{dyn}), EM FUNÇÃO DOS CICLOS TÉRMICOS E DA TEMPERATURA: A) SFRC SEM CIMENTO (MA9); B) SFRC COM CIMENTO (MA9C1).	117
FIGURA 71: RESISTÊNCIA MECÂNICA (MOR) DO SFRC SEM E COM CIMENTO, EM FUNÇÃO DO AUMENTO DA TEMPERATURA.	118
FIGURA 72: SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA A EVOLUÇÃO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA (MOR), EM FUNÇÃO DA ELEVACÃO DA TEMPERATURA, NO ENSAIO: A) SFRC SEM CIMENTO (MA9); B) SFRC COM CIMENTO (MA9C1).	119
FIGURA 73: IMAGENS DO SFRC SINTERIZADO SEM CICLOS TÉRMICOS: A) MA9; B) MA9C1.	120
FIGURA 74: IMAGENS DO SFRC SINTERIZADO COM 15 CICLOS TÉRMICOS AOS 1200°C: A) MA9; B) MA9C1.	120
FIGURA 75: EXPANSÃO LINEAR DAS AMOSTRAS (MA9 (SEM CIMENTO) E MA9C1 (COM CIMENTO)) DURANTE A SINTERIZAÇÃO ASSISTIDA (APÓS A TEMPERATURA ATINGIR 1500°C MANTEVE-SE UM PATAMAR DURANTE 5 HORAS).	121
FIGURA 76: TAXA DE EXPANSÃO DAS AMOSTRAS (MA (SEM CIMENTO) E MAC1 (COM CIMENTO)) DURANTE A SINTERIZAÇÃO ASSISTIDA (APÓS A TEMPERATURA ATINGIR 1500°C MANTEVE-SE UM PATAMAR DURANTE 5 HORAS).	122
FIGURA 77: SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA A EVOLUÇÃO DA EXPANSÃO LINEAR ($\Delta L/L_0$), EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DO TEMPO DE ENSAIO (RUL): A) SFRC SEM CIMENTO (MA9); B) SFRC COM CIMENTO (MA9C1).	123
FIGURA 78: FENÓMENO “CHOCHOS” OBSERVADO EM ALGUNS CORPOS DE PROVA APÓS SECAGEM EM TEMPERATURA AMBIENTE: A) E B) FACES SUPERIORES DOS CORPOS DE PROVA CILÍNDRICOS COM “CHOCHOS” QUE INUTILIZARAM O MATERIAL; C) “CHOCHOS” NUM CORPO DE PROVA DE GEOMETRIA RECTANGULAR.	130

FIGURA 79: RESÍDUOS ORIGINAIS “VERSUS” RESÍDUOS “STUDENTS” NÃO CONSIDERADOS, CASO DO SFRC SEM CIMENTO (MA9).....	150
FIGURA 80: RESÍDUOS ORIGINAIS “VERSUS” RESÍDUOS “STUDENTS” NÃO CONSIDERADOS, NO CASO DO SFRC COM CIMENTO (MA9C1).	151
FIGURA 81: VALORES OBSERVADOS (MOR [MPa]) “VERSUS” RESÍDUOS ORIGINAIS, NO CASO DO SFRC SEM CIMENTO (MA9).	152
FIGURA 82: VALORES OBSERVADOS (MOR [MPa]) “VERSUS” RESÍDUOS ORIGINAIS, NO CASO DO SFRC COM CIMENTO (MA9C1).	153
FIGURA 83: VALORES OBSERVADOS “VERSUS” VALORES PREVISTOS, NO CASO DO SFRC SEM CIMENTO (MA9). ...	153
FIGURA 84: VALORES OBSERVADOS “VERSUS” VALORES PREVISTOS, CASO DO SFRC COM CIMENTO (MA9C1). ...	154
FIGURA 85: VALORES PREVISTOS (MOR [MPa]) “VERSUS” RESÍDUOS ORIGINAIS, NO CASO DO SFRC SEM CIMENTO (MA9).	155
FIGURA 86: VALORES PREVISTOS (MOR [MPa]) “VERSUS” RESÍDUOS ORIGINAIS, NO CASO DO SFRC COM CIMENTO (MA9C1).	156
FIGURA 87: NÚMERO DE CASOS “VERSUS” RESÍDUOS ORIGINAIS, NO CASO DO SFRC SEM CIMENTO (MA9).	156
FIGURA 88: NÚMERO DE CASOS “VERSUS” RESÍDUOS ORIGINAIS, NO CASO DO SFRC COM CIMENTO (MA9C1). ...	157
FIGURA 89: RESÍDUOS ORIGINAIS “VERSUS” RESÍDUOS “STUDENTS” NÃO CONSIDERADOS, NO CASO DO SFRC SEM CIMENTO (MA9).....	158
FIGURA 90: RESÍDUOS ORIGINAIS VERSUS RESÍDUOS “STUDENTS” NÃO CONSIDERADOS, NO CASO DO SFRC COM CIMENTO (MA9C1).	159
FIGURA 91: VALORES OBSERVADOS “VERSUS” RESÍDUOS ORIGINAIS, NO CASO DO SFRC SEM CIMENTO (MA9). ...	160
FIGURA 92: VALORES OBSERVADOS “VERSUS” RESÍDUOS ORIGINAIS, NO CASO DO SFRC COM CIMENTO (MA9C1).	160
FIGURA 93: VALORES OBSERVADOS “VERSUS” VALORES PREVISTOS, NO CASO DO SFRC SEM CIMENTO (MA9). ...	161
FIGURA 94: VALORES OBSERVADOS “VERSUS” VALORES PREVISTOS, NO CASO DO SFRC COM CIMENTO (MA9C1).	162
FIGURA 95: VALORES PREVISTOS VERSUS RESÍDUOS ORIGINAIS, NO CASO DO SFRC SEM CIMENTO (MA9).	163
FIGURA 96: VALORES PREVISTOS “VERSUS” RESÍDUOS ORIGINAIS, NO CASO DO SFRC COM CIMENTO (MA9C1). ..	163
FIGURA 97: NÚMERO DE CASOS “VERSUS” RESÍDUOS ORIGINAIS, NO CASO DO SFRC SEM CIMENTO (MA9).	164
FIGURA 98: NÚMERO DE CASOS “VERSUS” RESÍDUOS ORIGINAIS, NO CASO DO SFRC COM CIMENTO (MA9C1). ...	165

Lista de Tabelas

TABELA 1: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ALUMINA TABULAR E DA ALUMINA REACTIVA, SEGUNDO A “ALMATIS” ⁽¹⁰¹⁾ E DO ALUMINATO DE CÁLCIO CA-25 C, SEGUNDO A “ALCOA INDUSTRIAL CHEMICALS EUROPE” ⁽¹⁰²⁾	35
TABELA 2: COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS CLASSES DE ALUMINA TABULAR [0,0-0,2], [0,2-0,6], [0,5-1,0] E [1,0-3,0] MM, SEGUNDO A “ALMATIS”.	36
TABELA 3: PROPORÇÕES INICIALMENTE UTILIZADAS (PONTO DE PARTIDA), PARA CADA CLASSE GRANULOMÉTRICA DA MATRIZ E AGREGADO QUE CONSTITUEM O SFRC.	41
TABELA 4: COORDENADAS DOS ARRANJOS “SIMPLEX” POSSÍVEIS (FRACÇÕES DE CADA INGREDIENTE DAS AMOSTRAS), EM FUNÇÃO DAS RESPECTIVAS RESTRIÇÕES.	48
TABELA 5: DESIGNAÇÃO DAS MISTURAS E RESPECTIVOS TEORES DE MATRIZ VERSUS AGREGADO, NO 1ºCASO.	53
TABELA 6: DESIGNAÇÃO DAS MISTURAS E RESPECTIVOS TEORES DE AGREGADO, PARA MATRIZ CONSTANTE (2ºCASO).	53
TABELA 7: DESIGNAÇÃO DA MISTURA COM CIMENTO E RESPECTIVO TEOR DE MATRIZ E AGREGADO (3ºCASO).	53
TABELA 8: COMPOSIÇÃO DAS MISTURAS (% PESO) PREPARADAS EM FUNÇÃO DO (Q).	62
TABELA 9: PROPRIEDADES DAS CLASSES GRANULOMÉTRICAS UTILIZADAS NA COMPOSIÇÃO DO SFRC, SEM CIMENTO.	87
TABELA 10: PROPRIEDADES DO SFRC (1ª FASE) SEM CIMENTO, NO ESTADO PÓS SECOS, PASTA E CONSOLIDADO SINTERIZADO.	87
TABELA 11: PROPRIEDADES DAS MISTURAS ANALISADAS (1ª FASE) APÓS SINTERIZAÇÃO.	88
TABELA 12: PROPRIEDADES DO SFRC COM 47,5% DE MATRIZ, SEM CIMENTO, NO ESTADO PÓS SECOS, PASTA E CONSOLIDADO SINTERIZADO.	96
TABELA 13: PROPRIEDADES DO SFRC COM 47,5% DE MATRIZ, SEM CIMENTO, NO ESTADO CONSOLIDADO SINTERIZADO.	96
TABELA 14: TABELA ANOVA PARA O IF E MOR.	100
TABELA 15: PROPRIEDADES DO SFRC COM CIMENTO, NO ESTADO PÓS SECOS, PASTA E CONSOLIDADO SINTERIZADO.	102
TABELA 16: PROPRIEDADES DO SFRC COM CIMENTO, NO ESTADO CONSOLIDADO SINTERIZADO.	102
TABELA 17: DENSIDADE DE EMPACOTAMENTO DO MATERIAL EM DIFERENTES ESTADOS.	104
TABELA 18: PROPRIEDADES DO SFRC, NO ESTADO PASTA (SEM CIMENTO E COM CIMENTO) EM FUNÇÃO DO TEMPO.	105
TABELA 19: TABELA ANOVA.	108
TABELA 20: RESISTÊNCIA MECÂNICA (MOR) DO SFRC SEM E COM CIMENTO, EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE CICLOS DE CHOQUE TÉRMICO E RESPECTIVAS TEMPERATURAS.	112
TABELA 21: TABELA ANOVA PARA O ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO MOR DO SFRC (SEM E COM CIMENTO), EM FUNÇÃO DO CHOQUE TÉRMICO.	113
TABELA 22: VARIAÇÃO RELATIVA DA VELOCIDADE SÓNICA (VS) DO SFRC SEM E COM CIMENTO, EM FUNÇÃO DOS CICLOS DE CHOQUE TÉRMICO E RESPECTIVAS TEMPERATURAS.	115
TABELA 23: VARIAÇÃO RELATIVA DO MÓDULO DE ELASTICIDADE DINÂMICO (E_{dyn}) DO SFRC SEM E COM CIMENTO, EM FUNÇÃO DOS CICLOS DE CHOQUE TÉRMICO E RESPECTIVAS TEMPERATURAS.	116
TABELA 24: RESISTÊNCIA MECÂNICA (MOR) DO SFRC SEM E COM CIMENTO, EM FUNÇÃO DO AUMENTO DA TEMPERATURA.	117
TABELA 25: TABELA ANOVA PARA O ESTUDO DA EVOLUÇÃO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA (HMOR) DO SFRC (SEM E COM CIMENTO), EM FUNÇÃO DA ELEVAÇÃO DA TEMPERATURA DE ENSAIO.	119
TABELA 26: TABELA ANOVA PARA O ESTUDO DA EXPANSÃO LINEAR DO SFRC (SEM E COM CIMENTO), EM FUNÇÃO DO TEMPO E TEMPERATURA DE ENSAIO.	122
TABELA 27: RESUMO DAS PRINCIPAIS PROPRIEDADES DO SFRC OPTIMIZADO, SEM E COM CIMENTO.	128
TABELA 28: CONTINUAÇÃO DO RESUMO DAS PRINCIPAIS PROPRIEDADES DO SFRC OPTIMIZADO, SEM E COM CIMENTO.	128
TABELA 29: CONTINUAÇÃO DO RESUMO DAS PROPRIEDADES DO SFRC OPTIMIZADO, SEM E COM CIMENTO.	129
TABELA 30: OUTRAS PROPRIEDADES DO SFRC OPTIMIZADO, SEM E COM CIMENTO.	130

Lista de Acrónimos

AA	Absorção de água
AFTEBI	Associação para a Formação Tecnológica e Profissional da Beira Interior
AP	“Apparent porosity”
ASTM	“International Standards for Materials”
ATG	Análise termogravimétrica
BD	“Bulk Density”
BET	Método de determinação da área superficial específica, designado pelas iniciais dos nomes dos investigadores (Brunauer-Emmett-Teller) que o propuseram
BOF	“Basic Oxygen Furnace”, convertidor a oxigénio
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior
CIMPOR	Cimentos de Portugal
CIS	“Commonwealth of Independent States”, Comunidade dos Estados Independentes
CSN	Companhia Siderúrgica Nacional (Brasil)
DA	Densidade aparente
DC	Densidade do Corpo
DE	Densidade de empacotamento
DOE	“Design of Experiments”, planeamento de experiências
Emas	Electro Metalúrgica Abrasivos Salto (Brasil)
EMMA	“Elkem Materials Mixture Analyzer”
ENSIGUARDA	Escola Profissional da Guarda
ESTEBI	Escola Tecnológica da Beira Interior
EUA	Estados Unidos da América
e.g.	Abreviatura de “Exempli gratia”, expressão latina para “por exemplo”
FCT	Fundação para a Ciência e Tecnologia
FI	“Flowability index”
Fundipor	Fundipor - Produtos para a fundição
GEMM	Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais
HAC	“High Aluminate Cement”, cimento de elevado teor de aluminato de cálcio
HMoR	“High temperature Modulus of Rupture”, Módulo de ruptura à flexão a quente
IASTE	“International Association for the Study of Traditional Environments”
IF	Índice de fluidez
ISSO	“International Standards Organization”
ITZ	“Interfacial Transition Zone”, Zona de transição de interface
LCC	“Low Cement Castable”, Betão refractário de baixo teor de cimento
MAS-NMR	“magic angle spinning nuclear magnetic resonance”, Ressonância magnética nuclear
MCC	“Medium Cement Castable”, Betão refractário de médio teor de cimento

MoR	“Modulus of Rupture”, Módulo de ruptura à flexão
MR	Materiais Refractários
MS	“Mean Squared”
NCC	“No Cement Castable”, Betão refractário sem cimento
NERCAB	Associação Empresarial da Região de Castelo Branco
OHF	“Open Hearth Furnace”, Forno de soleira
PA	Porosidade aparente
PM	Perda de Massa
PSD	“Particle Size Distribution”, distribuição de tamanhos de partículas
RC	“Refractory Castable”, Betão refractário
RHI	“Radex-Heraklith Industriebeteiligungs AG”
RL	Retracção Linear
RSM	“Response Surface Methodology”
RUL	“refractoriness under load”, refractariedade sob carga / sinterização assistida
SCC	“Self-consolidating Concrete”, Betão auto-compactável
SECIL	Companhia Geral da Cal e Cimento, S.A.
SFRC	“Self-flow Refractory Castable”, Betão refractário auto-escoante
SLCC	“Super Low Cement Refractory Castable”, Betão refractário de ultra baixo teor de cimento
SRP	“Semiluki Refractory Plant”
SSA	“Specific Surface Area”, área superficial específica
TEM	“Transmission Electron Microscopy”, Microscopia electrónica de transmissão
TERMOLAB	Termolab - Fornos Eléctricos
UBI	Universidade da Beira Interior
ULCC	“Ultra Low Cement Castable”, Betão refractário de ultra baixo teor de cimento
UNESCO	“United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization”
UPVT	“Ultrasonic Pulse Velocity Method”
USA	“United States of America”
WA	“water absorption”
VCTRM	“Vibration-cast Thixotropic Refractory Mixture”, Betão refractário tixotrópico de aplicação por vibração
VS	Velocidade sónica
ZCC	“Zero Cement Castable”, Betão refractário sem cimento

OBJECTIVOS E ENQUADRAMENTO

Na presente secção introdutória enquadra-se e justifica-se o tema em estudo, bem como se apresentam os objectivos a alcançar e o plano de trabalhos desenvolvido.

Motivação para a realização do trabalho

As indústrias consumidoras de materiais refractários (MR), particularmente a siderúrgica, já não permitem que se encarem os revestimentos refractários com se fossem uma “caixa preta”, ignorando ostensivamente a sua interferência no processo em curso (directa ou indirectamente, através dos custos). Os MR existem hoje por direito próprio, perderam a aura de “mal necessário”, recuperaram toda a tecnologia das operações com elevadas temperaturas e que necessitam de um elevado desempenho mecânico que haviam emprestado aos cerâmicos avançados e já não esperam que a indústria siderúrgica reclame. Pelo contrário, os conhecimentos acumulados durante décadas permitem, na actualidade, aos produtores de MR respostas rápidas que incluem apresentação de novos MR, com desempenhos especiais, e que sugerem alterações em processos estabelecidos e modificações inovadoras, por vezes, revolucionárias, na concepção de equipamentos e práticas industriais a elevadas temperaturas⁽³⁾.

A crescente preocupação com o ambiente, aliada a uma legislação cada vez mais restrita no sentido de o preservar, toma a forma de uma motivação de índole ambiental, quando se pensa no carácter poluente das indústrias consumidoras de MR. Por esta razão existe uma procura maior não só de MR com bom desempenho mecânico a elevadas temperaturas, mas também que o mesmo seja “amigo do ambiente” (“waste-free technology”), em termos de emissões quer para a atmosfera quer para os rios e solos das regiões em que se inserem.

Por outro lado, a competitividade de pequenas e médias empresas implica o uso racional de energia, já que o seu custo apresenta um impacto tanto maior no valor acrescentado quanto menor for a dimensão da empresa, como demonstrado por *Diogo*⁽⁴⁾. O aumento da eficiência do processo e a redução de custos revelam uma preocupação de carácter económico e a promoção de uma menor intervenção e participação humana na condução do processo permite, por um lado, o desenvolvimento de novas competências e, por outro, uma melhoria das condições de laboração dos operadores, revestindo-se este aspecto de um carácter social.

O termo betão (do Francês “beton”) ou concreto (do Inglês “concrete”) vem da Engenharia Civil e é definido como uma mistura de areia, cascalho e brita ou outro tipo de agregado ligados entre si por uma pasta endurecida de cimento e água. Nos betões de construção civil o tamanho dos agregados ultrapassa 6,35 mm e o ligante geralmente utilizado é o cimento Portland⁽⁵⁾.

Em aplicações a altas temperaturas os betões convencionais são substituídos pelos betões refractários que, por definição, diferem dos betões de construção civil na natureza dos

componentes intervenientes e no tamanho máximo das partículas, que neste caso não excede 8,0 mm. Nos betões refractários os agregados utilizados são refractários e o cimento utilizado é o de aluminatos de cálcio (abreviadamente chamado cimento aluminoso), nalguns casos parcialmente substituído por agregados ultrafinos^(3,6).

A utilização de betões refractários permite a construção de revestimentos monolíticos dos fornos, com a correspondente redução de custos. No entanto, devido ao ambiente hostil com que estes se deparam, a sua vida útil é condicionada. A questão da diminuição dos custos astronómicos de reparação ou substituição dos revestimentos dos fornos que operam nos vários tipos de indústrias (metalúrgica, cimenteira, siderúrgica, etc.), tem alimentado o interesse por parte da comunidade científica. Nesse sentido têm surgido vários tipos de betões refractários, designados consoante o teor de ligante, expresso em termos de CaO ou de cimento aluminoso, dos quais:

- Betões refractários convencionais ou clássicos (“Castables”);
- Betões refractários de médio teor de cimento (“Medium Cement Castables (MCC)”);
- Betões refractários de baixo teor de cimento (“Low Cement Castables (LCC)”);
- Betões refractários de ultra baixo teor de cimento (“Ultra low Cement Castables (ULCC)”);
- Betões refractários de zero cimento (ou sem cimento (“Zero Cement Castables (NCC ou ZCC)”)^(7,8).

O presente trabalho pretende contribuir para o avanço do conhecimento sobre o comportamento e as características dos revestimentos monolíticos executados com betões refractários auto-escoantes (“Self-flow Refractory Castable (SFRC)”), sem a adição de cimento aluminoso, recorrendo a um sistema modelo de 100% alumina.

Os SFRC de zero cimento requerem uma matriz de características únicas, capaz de servir simultaneamente como ligante e material de enchimento. Em trabalhos anteriores⁽²⁾, esta matriz foi otimizada e os resultados obtidos sugeriram uma forte potencialidade de aplicabilidade em meio industrial.

Apesar de Portugal manifestar, face a outros países europeus, do oriente ou da América latina, um atraso na utilização deste tipo de betão refractário (talvez pela grande dimensão das indústrias fabricantes, necessária para que sejam competitivas, pela quase ausência de matérias primas adequadas economicamente exploráveis, ou ainda porque, no nosso país, a indústria que depende deste tipo de material não esteja muito desenvolvida), a actual globalização do desenvolvimento científico não permite que se abandonem estudos promissores. Daí o interesse em dar continuidade àquele trabalho de optimização e o carácter importante atribuído a este estudo.

Na verdade, quase não se fabricam refractários em Portugal, sendo a Refractários da Abrigada⁽⁹⁾ talvez a mais representativa e particularmente activa na comercialização de MR: revestimento dos fornos rotativos para a produção de cimento e cal, tijolos anti-ácido e aluminosos para os tanques das fábricas de ácido sulfúrico/ácido clorídrico, tijolos anti-ácido para chaminés industriais, indústria química e energia, incineração, refinarias, metalurgia (ferro e alumínio), indústria do papel, do vidro e da cerâmica em geral (decoração, construção, etc.), figura 1, bem como MR não moldados, nomeadamente betões refractários de alta alumina à base de bauxite e de andalusite (silimanite), e de média alumina à base de chamotes refractários⁽¹⁰⁾.



a)



b)

Figura 1: Refractários conformados (Refractários da Abrigada): a) tijolos em secagem em temperatura ambiente; b) lareira doméstica pré-fabricada.

Outras empresas portuguesas também comercializam MR, nomeadamente a Fundipor⁽¹¹⁾ (fundição, metalomecânica e metalização, rochas ornamentais e isolamentos termo-acústicos), e a Cerâmica do Liz⁽¹²⁾ e Liz Montagens⁽¹³⁾ (mobília de enfora para a cerâmica estrutural, faianças, porcelanas e sanitários, chaminés industriais, revestimentos anti-ácidos, fornos rotativos de cimenteiras e regeneradores de calor).

Entre as indústrias utilizadoras de refractários em Portugal, salienta-se a indústria cimenteira, em especial a produção de cimento Portland. O primeiro forno rotativo entrou em operação em 1931, na fábrica Secil-Outão, e o segundo data de 1961, na fábrica Cibra-Pataias⁽¹⁴⁾. Em 2001, a produção de cimento em Portugal era assegurada pela SECIL (Secil-Outão, Cibra-Pataias e Maceira-Liz) e pela CIMPOR (Alhandra, Souselas e Loulé).

Enquadramento do problema

O presente trabalho teve como objectivo principal responder a uma das propostas de trabalhos da tese de doutoramento de Silva⁽²⁾ e contribuir para o preenchimento da lacuna sobre o conhecimento das propriedades dos SFRC de zero cimento utilizando um modelo de 100% alumina.

Os objectivos supra referidos podem ser desdobrados de forma resumida no seguinte conjunto de objectivos parcelares:

Elaboração de uma pesquisa bibliográfica sobre o estado actual do conhecimento sobre este tipo de materiais, ao nível mundial;

- a) Estudo dos diferentes métodos referidos na literatura para a formulação granulométrica de composições para misturas refractárias e, simultaneamente, identificação dos diversos ensaios existentes para os SFRC, nos diferentes estados: pós secos, pasta fresca, material consolidado verde e material sinterizado;

Avaliação dos resultados obtidos e opção pela melhor composição (elevada fluidibilidade da pasta e elevada resistência mecânica do material (após sinterização)). Com a melhor composição prosseguiu-se para a caracterização termomecânica do material (em diferentes temperaturas);

- b) Para poder avaliar o efeito da presença de cimento aluminoso sobre o comportamento do betão, e porque na literatura não foi encontrado um material de composição similar ao desenvolvido no presente estudo foi necessário, preparar um material equivalente com 1% de aluminato de cálcio na constituição, o qual foi igualmente sujeito a caracterização termomecânica.

Na figura 2 é possível quantificar de forma resumida, o número de ensaios validados realizados experimentalmente. No entanto é necessário salientar que quase todos os ensaios referidos exigem medidas repetitivas de várias propriedades, por exemplo, no caso da determinação da *retracção linear* e *perda de massa*, o número de ensaios indicado (284) corresponde ao dobro de medidas, pois a medição foi realizada antes e após a sinterização; na determinação da porosidade o número de ensaios indicado (95) pode ser quadruplicado pois, para cada corpo de prova, foram medidas e calculadas as respectivas *densidades aparentes*, *bulk density*, *absorção de água* e *porosidade aberta*. Também os 90 ensaios de resistência ao choque térmico requereram a determinação prévia da densidade do corpo para fins do cálculo do módulo de elasticidade dinâmico.

Entre as 101 misturas preparadas, 14 foram executadas para fins da determinação do comportamento reológico do material e 3 para a averiguação do tempo de presa do SFRC, através do ensaio de Vicat, as restantes foram utilizadas para a obtenção dos corpos de prova rectangulares.

Também não foram incluídos na figura 2, os ensaios realizados no Brasil de sinterização assistida.

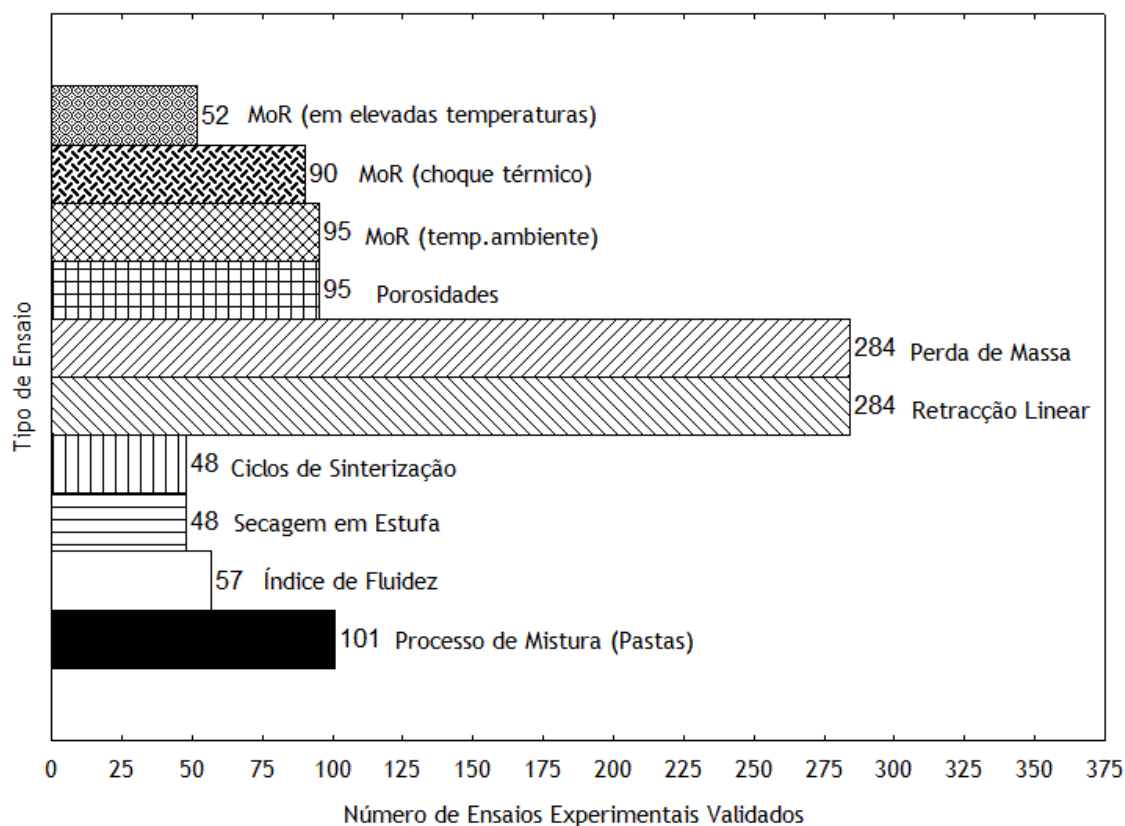


Figura 2: Resumo quantitativo dos ensaios realizados durante o programa doutoral.

O planeamento destes ensaios quando apropriado foi guiado com o auxílio de ferramentas matemáticas (“Software Statistica”) e os correspondentes resultados validados. Desta maneira foi possível calcular modelos matemáticos que traduzem a evolução das propriedades medidas e permitiram interpretá-las. Finalmente elaborou-se uma síntese global de conclusões que, naturalmente, explicita o muito que ainda pode ser feito, em termos de optimização do material e outros factores não abordados, e que suporta a lista de novas linhas de investigação propostas para continuar e aprofundar o conhecimento neste assunto.

CAPÍTULO 1 - ESTADO DA ARTE

No presente capítulo apresentam-se breves considerações sobre os materiais refractários convencionais e a sua evolução para materiais não conformados e, em função da revisão bibliográfica, apresenta-se o estado da arte, dando especial destaque aos betões refractários, classificando-os em função do teor de CaO.

Notas históricas - o material betão

O homem primitivo começou por usar, como materiais de construção, a pedra, a madeira e o barro, mas a necessidade de tornar mais complexas as suas obras levou-o a desenvolver materiais de maior resistência, maior durabilidade e melhor aparência. Terá sido assim que surgiu o betão de construção civil, um material capaz de aglomerar outros, trabalhável como o barro e resistente como a pedra⁽¹⁵⁾.

As referências mais antigas a materiais deste tipo surgem do antigo Egipto, no material utilizado na construção de monumentos, à base de gesso impuro cozido e calcário calcinado. Posteriormente, Gregos e Romanos utilizaram misturas de cal, areia, pedra partida e outros materiais, para a construção de edifícios e pavimentos. A cal misturada com areia e água era utilizada como argamassa, na junção de pedras de maiores dimensões⁽¹⁴⁾.

A primeira utilização de um betão muito parecido com os actuais remonta à época dos Romanos. Era utilizado um material de cor muito escura, abundante nos arredores da baía de Nápoles, nas “ceranias” de Pozzuoli, junto do vulcão Solfatara. Chamaram-lhe “pozolana natural”. Da mistura destas rochas vulcânicas, que tinham o aspecto da areia, com cal e cascalho, construíram o Panteão Romano, o Coliseu, a Basílica de Constantino e outras obras (pavimentos, casas, templos e aquedutos)⁽¹⁶⁾ que chegaram aos nossos dias, tendo resistido aos vários agentes destruidores ao longo do tempo.

Na idade Média a qualidade das construções e a sua duração foram muito inferiores às dos Romanos, levando a crer que se teriam perdido os segredos industriais do doseamento e fabricação. Mas pode ter sido simplesmente o resultado da má qualidade dos materiais empregues nessa época, pois abandonaram a utilização de pozolanas⁽¹⁴⁾.

Com o fim da repressão da investigação científica, o séc.XVIII e o início do séc.XIX assistiram aos primeiros estudos dos constituintes (ligante, areia, pedra e água) do betão⁽¹⁴⁾.

O ligante mais conhecido de um betão convencional, geralmente utilizado na indústria da construção civil por ser facilmente moldável adaptando-se a uma grande variedade de formas e dimensões, é o cimento (do latim “Caementum”), material com propriedades hidráulicas que, quando misturado com água endurece, tanto em contacto com o ar como com a água⁽¹⁴⁾.

A descoberta do mecanismo da presa hidráulica foi anunciada por Smeaton em 1756. E em 1824 Joseph Aspdin patenteava o processo de fabricação de um ligante hidráulico à base de uma mistura artificial de calcário e argila^(14,17).

Em 1844 I.C.Johnson fixou os primeiros procedimentos rigorosos que permitiram calcular misturas com matérias-primas e simultaneamente estabelecer o controlo científico de todo o processo de fabrico^(14,18).

Em 1887 Henry Le Chatelier dedica o tema da sua tese de doutoramento ao estudo das argamassas hidráulicas: *“Investigações Experimentais sobre a Constituição de Argamassas Hidráulicas”* (“Experimental Research on the Composition of Hydraulic Mortars”) que, juntamente com os conhecimentos da termodinâmica à termoquímica e à óptica, impulsionou a evolução da tecnologia da obtenção do cimento^(14,19).

Outras contribuições científicas foram surgindo e trazendo melhorias não só às propriedades do cimento ligante, mas também ao material como um todo (propriedades mecânicas e físicas), tornando-o num material com capacidades superiores às estabelecidas nas actuais normas e regulamentos, bem diferente daquele que na idade primitiva não era mais do que um aglomerado de areia, pedras e água.

A indústria e a evolução do betão

Quando se usa o termo betão é necessário especificá-lo, pois existem betões para todo o tipo de aplicações como, por exemplo, betão de elevada fluidez (“high flow concrete”), betão de elevado desempenho (high performance concrete”), betão auto-escoante (“self-flow concrete”), betão auto-compactável (“self-consolidating concrete (SCC)”), entre outros^(20,21,22).

O betão pode ser considerado como um material compósito de três fases: um agregado e duas fases diferentes de argamassa, ou matriz. A justificação para a modelação da argamassa num sistema de duas fases deve-se à presença de uma zona mais fraca e porosa que envolve as partículas de agregado e faz a transição para a matriz propriamente dita. Esta zona de transição da interface (“interfacial transition zone (ITZ)”)^(23,24,25,26) não existe isoladamente. Consiste na zona da matriz que foi sujeita a uma perturbação devido à presença de partículas de agregado e, conseqüentemente, as suas características serão determinadas pela natureza da argamassa, pela natureza do agregado e pela forma como estes dois componentes interagem durante a amassadura, colocação e cura do betão^(24,25). A interface agregado-matriz constitui uma zona crítica onde a porosidade é maior e a heterogeneidade também, e a ligação agregado-matriz é um dos factores mais relevantes na resistência de um betão. A aderência entre os agregados e a pasta de cimento pode ser melhorada em função de reacções entre o material de cimentação e os agregados⁽²⁷⁾ e a resistência nesta área pode ser melhorada se os agregados apresentarem uma forma irregular e uma textura áspera.

O aumento de fluidez dos betões foi conseguido à custa do sacrifício da resistência à segregação e exsudação, e isto, por sua vez, restringiu a gama de aplicações práticas. A falta de estabilidade de alguns betões fluidos enfraquece a interface entre os agregados e a pasta de cimento, o que aumenta a tendência para desenvolver microfissuração, aumentando a permeabilidade e prejudicando as propriedades mecânicas do material⁽²⁸⁾.

O betão auto-compactável (SCC) surgiu dos betões de elevada fluidez e a sua denominação foi inicialmente proposta por *Okamura* em 1986⁽²²⁾. A designação “self-consolidating concrete”, ainda frequentemente utilizada na América do Norte, tem vindo a ser substituída por “self-compacting concrete”. Outras denominações têm surgido, com o objectivo de particularizar este material em função das suas propriedades e aplicações. Inserido na categoria dos betões de elevado desempenho, este material apresenta elevada fluidez e coesão de massa sendo capaz de fluir homogeneamente no interior dos moldes para os quais é vazado.

Numa primeira análise pode confundir-se o termo auto-compactável com auto-escoante pois, em ambos, a força da gravidade é a única responsável pela facilidade de escoamento. Porém, o primeiro pressupõe uma aplicação específica que tem sido, desde o início dos anos 60, principalmente o enchimento de vazados de alvenaria⁽²⁹⁾. *Okamura e Ozawa*⁽³⁰⁾ especificam que a obtenção de um SCC deve respeitar três condições: a) limitação do tamanho máximo dos agregados; b) uso de uma relação baixa de água/material fino; c) uso de superplastificantes para a obtenção da fluidez desejada.

Tal como o SCC, o betão auto-escoante também foi desenvolvido para ser aplicado onde não é possível ou aconselhável o uso de vibração externa. Em ambos, a força da gravidade deve suplantar a tensão de escoamento e a utilização de partículas grossas, ao elevar a energia potencial, favorece a fluidez da mistura. Para evitar problemas de segregação, devido à utilização de agregados muito grandes, pode promover-se o aumento, mesmo que ligeiro, da dilatância da matriz⁽²⁾. A necessária mobilidade de partículas poderia ser simplesmente conseguida através da adição de água mas, no caso do betão auto-escoante ser refractário, a presença da água deve ser minimizada, quanto mais não seja, devido à porosidade resultante da sua evaporação⁽²⁾.

Ainda assim, um betão auto-escoante de elevada fluidez só é auto-compactável se respeitar a terceira condição de *Okamura*, isto é, o uso de superplastificantes na sua constituição.

Em aplicações para serviço a altas temperaturas, os betões convencionais são substituídos pelos betões refractários, que utilizam agregados refractários e cimento de aluminatos de cálcio (abreviadamente chamado cimento aluminoso), por vezes parcialmente substituído por

agregados ultrafinos^(3,6).

A indústria e a utilização de materiais refractários

Essencialmente, entende-se que um material refractário (MR) é capaz de suportar temperaturas elevadas. Uma definição tão lata fez com que os Países que produzem MR implementassem normas (NF B 40.001, DIN 51.060, ou as recomendações da Federação Europeia dos Fabricantes de Produtos Refractários (PRE), da “Internacional Standards Organization (ISO)” e as “British Standards (BS)”), que estabelecem quando, e em que condições de ensaio, é que um dado material pode ser considerado refractário. Genericamente estas normas estabelecem que, para que um material seja considerado refractário, deve resistir sem fundir, amolecer ou deformar, a temperaturas $\geq 1500^{\circ}\text{C}$ ⁽³⁾. Outras propriedades essenciais para que um material seja considerado refractário é a estabilidade volumétrica que este apresenta quando é exposto a elevadas temperaturas, a ataques químicos e a acções mecânicas externas⁽³¹⁾.

Assim, um MR pode ser considerado como um material cerâmico comum que foi otimizado, presumivelmente em resposta à necessidade de construção de fornos que transformassem a farinha do trigo em pão^(32,33). As argilas refractárias encontram-se em qualquer parte do mundo e, como se tornam plásticas quando misturadas com água, deram origem aos refractários argilosos (silico-aluminosos) que foram, provavelmente, os primeiros a serem utilizados pelo Homem para, entre outras aplicações, a produção de cadinhos para a fusão de metais e vidros⁽³⁾. Até meados do século XVI, os materiais refractários foram obtidos a partir de misturas de rochas silicosas como arenitos ou micaxistos ou pela utilização dessas rochas trabalhadas até se obterem formas que permitissem a sua aplicação na construção dos fornos⁽²⁾. Peças cerâmicas refractárias de fabrico antigo ainda hoje são conservadas como espólio científico, figura 3.



Figura 3: Algumas peças cerâmicas refractárias que já não se comercializam (peças guardadas e que serão expostas no futuro museu da empresa Refractários da Abrigada).

A maioria das indústrias que operam a temperaturas elevadas (metalurgia do ferro e dos não ferrosos, cerâmicos, fusão de vidros, cimentos, mineração, utilidades públicas) necessita de utilizar refractários. Mas é a siderurgia o principal consumidor, sendo responsável pelo

consumo de 60% da produção mundial de refractários^(3,34), e desde sempre condicionou e influenciou o desenvolvimento da indústria de fabricação de MR.

No início do século XVIII, coincidindo com a fundação da ciência moderna, a necessidade de desenvolver refractários de melhor desempenho, devido à evolução das exigências da indústria siderúrgica, tornou-se premente. Com esse propósito, em 1820 W.W.Young, usando cal como ligante de areia, produziu o primeiro refractário de sílica (na forma de tijolo), capaz de resistir as condições de serviço, cada vez mais severas, dos fornos de soleira (“Open Hearth Furnace (OHF)”) siderúrgicos. A esse propósito, tornou-se comum dizer que a invenção do aço teve de esperar décadas porque os refractários adequados ainda não tinham sido inventados⁽³⁾.

Porém, só nas primeiras décadas do século XX, com o desenvolvimento das técnicas de difracção dos raios X e a determinação dos diagramas de fases dos sistemas óxido-silicatos, ficou demonstrado que era o carácter ácido dos refractários silico-aluminosos que lhes permitia a retenção de metais, escórias ácidas e fundentes^(35,36). A aplicação e a combinação de técnicas de caracterização modernas, tais como o MAS-NMR (“magic angle spinning nuclear magnetic resonance”)⁽³⁷⁾, e o auxílio da microscopia electrónica de transmissão (TEM)⁽³⁵⁾, foram determinantes para o entendimento actual das microestruturas nos MR.

Os refractários à base de sílica foram os mais utilizados na metalurgia do ferro até à primeira metade dos anos de 1960⁽³⁾, no revestimento das paredes internas dos fornos ácidos do tipo “Siemens-Martin” (figura 4a)), onde se atingiam temperaturas superiores às dos convertidores de “Bessemer” (figura 4b)).

O fabrico de aço em equipamentos de revestimento básico (“Basic Oxygen Steel making (BOS)”) iniciou-se com o primeiro convertidor a sopro de oxigénio (por cima (figura 4c)) na siderurgia de Linz, Áustria, em 1952 e após a 2ª Guerra Mundial. Tais convertidores básicos a oxigénio (“Basic Oxygen Furnace (BOF)”), eram revestidos com tijolos básicos, constituídos fundamentalmente por agregados de magnésia, dolomite e cromite⁽³⁸⁾. A utilização dos BOF em vez dos OHF constituiu um marco histórico na evolução do fabrico do aço, pois diminuiu significativamente o respectivo tempo de fabrico.

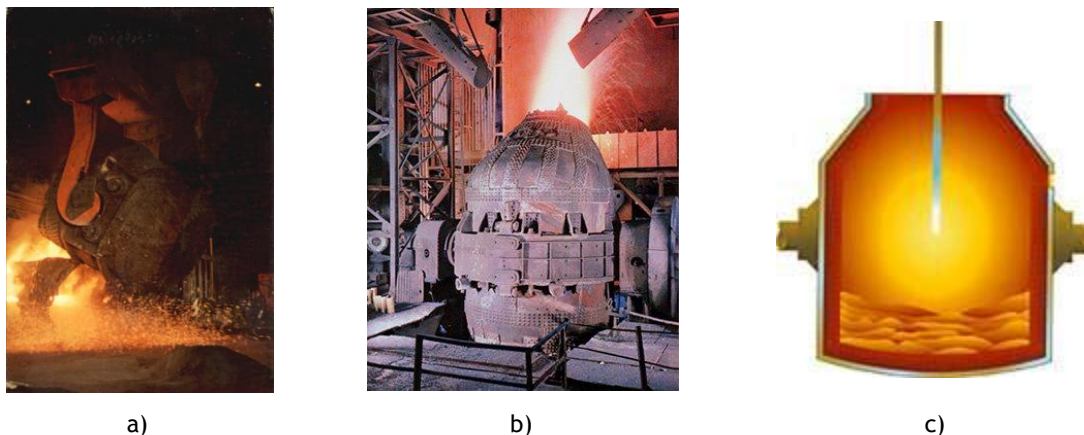


Figura 4: exemplos de alguns equipamentos utilizados em aciaria siderúrgica: a) convertidor de “Siemens-Martin”; b) convertidor de “Bessemer”⁽³⁹⁾; c) convertidor a sopro de oxigénio por cima⁽⁴⁰⁾.

No fim dos anos de 1960 surgiram convertidores a oxigénio (BOF) com sopro por baixo, e no fim da década de 1970 surgiram os convertidores a oxigénio com sopro combinado. Os poucos OHF que ainda existem, utilizam o oxigénio para acelerar a produção mas necessitam de ser munidos de abóbadas de revestimento refractário básico ou de alta alumina. O mesmo aconteceu na metalurgia das ligas não ferrosas (cobre, alumínio e chumbo) onde os refractários de sílica foram substituídos por revestimentos de alta-alumina, básicos e não-óxidos (e.g. SiC)^(3,38).

Os tijolos refractários usados nos revestimentos mais tradicionais de fornos foram provavelmente obtidos por meio de extrusão ou por prensagem (e.g. tijolos comuns, em arco ou em cunha, chanfrados, circulares, de ligação), figura 5, e as suas propriedades finais desenvolveram-se por cozedura a temperaturas suficientemente altas para que se estabeleça uma ligação cerâmica (ou vítrea) entre os grãos da matriz refractária. Durante muitos anos, a construção e o design dos fornos esteve muito dependente da forma dos tijolos e das propriedades de ligação das argamassas que os uniam.

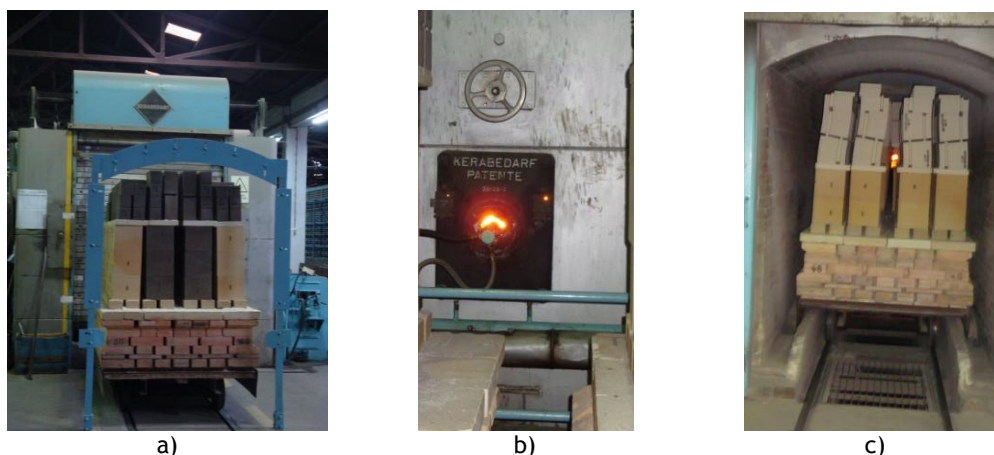


Figura 5: Materiais refractários preparados para a queima: a) refractários consolidados “verdes” protegidos lateralmente por refractários já queimados; b) forno com alimentação a gás natural, em aquecimento contínuo; c) saída dos refractários do forno, após sinterização (imagens colhidas na Empresa Refractários da Abrigada).

Os MR foram sendo melhorados no decorrer dos tempos mas, apesar de, ao nível laboratorial, a sua optimização se ter iniciado durante os anos de 1970, a maior parte das aplicações não surgiram antes dos anos de 1980. De 1980 a 1990 assistiu-se ao aparecimento de uma grande variedade de MR, resultantes não somente da ligação de agregados com uma matriz fina, como o cimento, ou a produção de tijolos não cozidos (impregnados a alcatrão unidos por resinas), mas também de formulações complexas de elevado rigor (envolvendo “softwares” de empacotamento de partículas e estatísticos), incluindo optimizações granulométricas e de material de enchimento adequado, assim como ligantes e aditivos específicos^(3,38).

A selecção do agregado ideal tornou-se uma tarefa difícil, devido à existência de vários materiais quer naturais (disponíveis na natureza) quer sintéticos. Mas a melhor qualidade dos agregados calcinados traduziu-se espontaneamente na qualidade acrescida dos MR resultantes⁽³⁸⁾.

Após o “boom” da indústria siderúrgica por volta de 1989, instalou-se uma forte recessão, consequência da chamada “crise do petróleo”, e a produção de aço foi caindo para valores sucessivamente mais baixos. Com a crise energética, a indústria automobilística, que sempre foi um dos grandes consumidores tradicionais de aço, começou a procurar materiais alternativos e a indústria do aço passou a enfrentar a concorrência dos polímeros, dos metais não-ferrosos, dos compósitos de alta tecnologia, etc. Como resultado, a siderurgia e, consequentemente, a indústria de refractários, experimentaram transformações significativas. Em 1994, os principais responsáveis pela produção mundial de aço não tratado eram o Japão (14%), os EUA (12,7%), os Países da União Europeia (19,8%) e os Países da America Latina (6,5%), enquanto o consumo específico médio de refractários baixava para cerca de 11,3 kg de refractário por tonelada de aço produzido⁽³⁾.

Hoje em dia, cerca de 132.000 milhões de toneladas de MR no mundo estão distribuídas em dois grandes grupos⁽⁴¹⁾: siderurgias integradas (alto forno, coquerias, fornos de reaquecimento, panelas, carros torpedo, etc.); e fundições (colheres de vazamento, entre outras aplicações). Os produtores de aço esperam que os fornecedores de MR respondam às seguintes necessidades: 1) segurança (qualidade dos materiais, dispositivos seguros e bons mecanismos de automação); 2) redução de custos e melhoria contínua dos processos (capacidade para identificar as causas dos problemas e resolvê-los, reciclagem dos resíduos refractários); 3) conhecimento, flexibilidade e velocidade (rápida produção, controlo do “stock” e disponibilidade de relatórios actualizados sobre o desempenho dos MR); 4) concretização do “sonho” das indústrias que dependem dos MR: fornecimento de um revestimento “eterno” (eliminação das reparações frequentes dos fornos). Só com MR

inovadores é que a indústria do aço poderá competir com países como a China e os países da CIS (antiga União Soviética) que, em 2009, eram responsáveis por 50% da produção mundial de aço. O consumo de refractários pela indústria do aço, que foi tipicamente de 30 kg/ton, em 2009 chegou a 6 kg/ton e prevê-se que continue a diminuir⁽⁴¹⁾.

Consequentemente, as exigências da indústria siderúrgica e a grande competitividade entre os produtores de aço a nível internacional conduziu o desenvolvimento da indústria de refractários no sentido dos materiais de alta tecnologia, pois as mudanças nas práticas metalúrgicas implicaram alterações no uso dos refractários e requerem inovações na tecnologia do seu fabrico. Por arrastamento e analogia, começaram também a ser desenvolvidos MR específicos para a metalurgia dos não ferrosos⁽³⁾.

Assim, a crescente expansão do consumo e produção de alumínio no mundo fez com que a indústria, para continuar competitiva, tenha vindo a optar por reduzir o custo médio de produção do material primário, nomeadamente pela adequada selecção dos materiais refractários que revestem os fornos de cozimento de ânodos, que acumulam cerca de 28% da energia térmica do forno^(42,43). E para que isso seja possível, é imprescindível a caracterização completa dos refractários, através da realização de testes de resistência mecânica a alta temperatura, fluência, refractariedade sob carga, resistência ao choque térmico, e resistência ao ataque químico.

A geração de energia eléctrica é outro dos consumidores mais exigentes (e.g. materiais resistentes à radiação em centrais nucleares⁽⁴⁴⁾) e a indústria cimenteira também tem vindo a alterar os revestimentos dos fornos para poder responder aos seus próprios desafios (e.g. uso de combustíveis e matérias-primas alternativas, redução das emissões de CO₂⁽⁴⁵⁾).

O factor energético é também importante na fabricação (eléctrica ou a gás) de MR, particularmente significativo na etapa de sinterização. Como tal, os refractaristas para reduzir os custos na produção dos MR conformados, procuram diminuir a temperatura de sinterização ou desenvolver produtos que possam ser sinterizados em serviço.

Genericamente, os refractários comerciais são disponibilizados ao consumidor em duas formas diferentes: conformados/moldados (e.g. tijolos, blocos) e não conformados (sem forma) utilizados na construção de revestimentos monolíticos (e.g. massas plásticas, betões)⁽³⁾. Existe ainda uma outra forma de produção, em escala reduzida, que são os denominados refractários especiais que exigem processos de fabrico muito específicos.

Actualmente, a maioria dos MR continua a ser de origem cerâmica, constituídos por misturas de óxidos de elevado ponto de fusão, especialmente SiO₂, Al₂O₃, CaO e MgO, mas os novos

produtos apresentam uma melhoria significativa de propriedades físicas e químicas, nomeadamente resistência mecânica, o que permite a construção de unidades de paredes finas e a instalação por vibração ou bombeamento, com tempos mais longos de vida em serviço⁽³⁾.

No passado, muito poucas restrições ambientais se aplicavam aos refractários e praticamente não havia reciclagem; os materiais usados eram simplesmente colocados em aterros. A legislação actual sobre desperdícios de produtos perigosos abrange especialmente os refractários (em 1991 os que continham óxidos de crómio ou de chumbo, sílica ou fibras), o que fez crescer o interesse em reciclar ou encontrar usos alternativos para estes materiais. Como os produtos fabricados com materiais reciclados podem ter um desempenho questionável ou inconsistente⁽³⁾, é necessário usar tecnologia para remover as impurezas ou encontrar usos alternativos que acomodem essas impurezas. Algumas das reutilizações já experimentadas são a incorporação em cerâmicas para a construção civil (tijolos, revestimentos, pavimentos, fritas para vidrados) e como elementos de decoração em edifícios. Outros usos possíveis são os abrasivos, enchedores de plásticos e resinas, pavimentação de estradas e condicionadores de solos. O Japão e a Alemanha lideram a prática de reciclagem de refractários.

Materiais refractários no mundo: China e Japão, EUA, Rússia e Ucrânia (CIS), Índia e Brasil

Nos anos de 1990, a venda de MR na maioria dos países desenvolvidos esteve em declínio. A grande excepção foi a China, onde tal não se verificou. Nesta época, a produção de MR duplicou e chegou a exceder 12 milhões de toneladas, o que correspondeu a cerca de 40% da produção mundial⁽⁴⁶⁾.

Apesar do declínio da produção global de refractários, a produção de revestimentos monolíticos tem vindo a registar um aumento sensível, em especial os betões, devido ao grau de sofisticação atingido pelos novos betões refractários que têm sido desenvolvidos, tendo como resultado inesperado a confluência de interesses de utilizadores e fabricantes⁽³⁾. No mercado mundial de matérias-primas para as indústrias metalúrgicas e de refractários, assistiu-se, a partir de 2002, a um aumento do preço de muitos produtos essenciais, o que induziu um aumento de 50 a 100% no preço final dos produtos metalúrgicos. Por exemplo, os preços de algumas matérias-primas provenientes da China aumentaram entre 60 e 80% no caso da bauxite, 75% no caso da magnésia sinterizada e entre 50 e 60% no caso da alumina⁽⁴⁷⁾. Porém, e graças ao grande avanço tecnológico a que se assistiu no séc. XX nos materiais

refractários, nos últimos 25 anos⁽⁴⁸⁾ assistiu-se à transição da produção em massa de formas moldadas (vendidas à tonelada) para uma especialização em fabrico por medida de produtos de alta tecnologia (elevado valor acrescentado, vendidos por quilograma)⁽³⁾.

Até 2004, a maioria dos MR não moldados e outros componentes refractários necessários na no fabrico de aço eram produzidos no Japão⁽⁴⁷⁾. A partir de 2004, muitos países passaram a importar MR conformados da China (4 milhões de toneladas/ano), de baixo custo devido à existência, na China, de grandes reservas de matérias-primas naturais de alta qualidade, e talvez também pelo baixo salário médio dos empregados nas indústrias refractárias chinesas⁽⁴⁶⁾.

No Japão, a proporção de materiais não moldados no total de refractários produzidos aumentou de 16 para 58% desde 1970 a 1996^(49,50,51). Na década (1994-2004), enquanto a produção de ferro e aço aumentava (não sendo a indústria metalúrgica o maior consumidor dos MR) e o consumo específico de MR decrescia de 11 para 7 kg/ton de aço, o volume anual de produção de MR sofria um decréscimo de 1,5 para 1,0 milhões de toneladas (figura 6)⁽⁴⁶⁾. Porém, o custo de produção aumentou devido à utilização de matérias-primas com qualidade cada vez mais optimizada, que foram manipuladas com equipamentos e tecnologias cada vez mais sofisticadas. A procura de MR no final do século XX foi estimada em 18 biliões de euros⁽⁵²⁾.

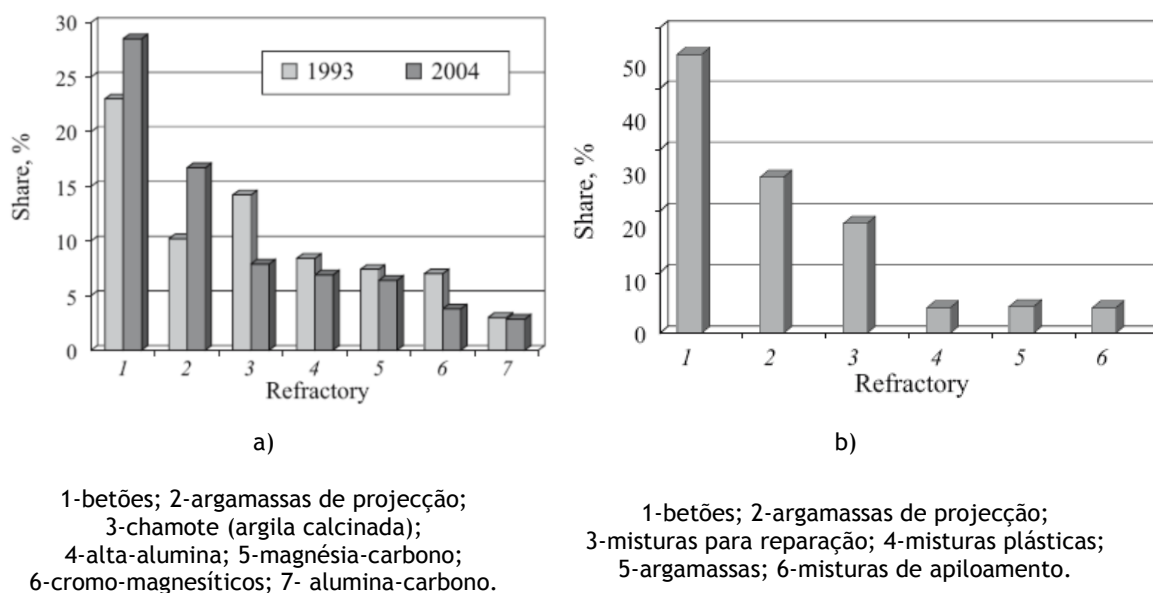


Figura 6: Produção relativa (%) de materiais refractários não moldados, no Japão⁽⁴⁶⁾: a) período de 1993 a 2004, b) após 2004.

A figura 6 a) mostra a evolução da produção (%) de refractários não moldados no Japão (1993-2004), podendo observar-se que apenas aumentou a proporção de betões e argamassas de projecção (casos 1 e 2). No entanto, globalmente, observa-se um aumento de 52 para 65%, na venda de MR não moldados que pode ser justificado pela importação de MR conformados (a

baixo custo) da China. Este fenómeno foi denominado de “China factor” na produção e consumo de MR⁽⁴⁶⁾.

A figura 6 b) mostra a repartição, no Japão, após 2004, dos vários tipos de MR não moldados, que é dominada pelos betões e argamassas de projecção e reparação que, em conjunto, perfazem 69% da produção. Este domínio pode ser justificado por vários factores: aumento da produtividade na fabricação; melhoria na obtenção de misturas para reparação; melhoria na mecanização e automação dos processos de fabricação; e melhoria de desempenho dos revestimentos finais, com propriedades não inferiores às dos MR conformados⁽⁵³⁾.

Em 2000, a proporção de betões refractários excedia 60% do total produzido no Japão, e 55% no dos EUA^(54,55). A figura 7 mostra a variação relativa, nos EUA, da produção de materiais refractários moldados e não moldados durante o período compreendido entre 1994 a 2002.

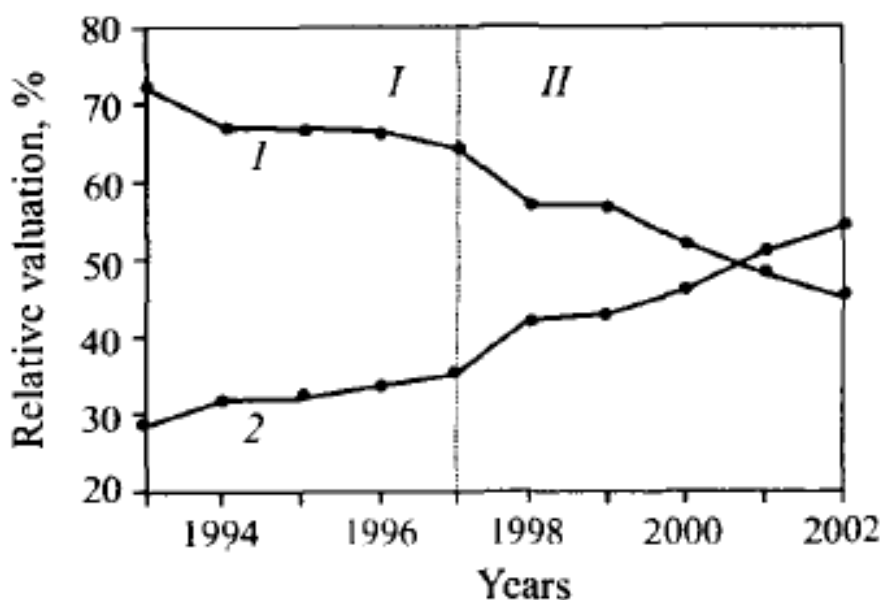


Figura 7: Variação da produção de materiais refractários moldados (caso 1) e não moldados (caso 2)), nos EUA: região I) dados do estudo (até 1997), e região II) valores previstos 1997 a 2002⁽⁵⁶⁾.

A produção de MR na Rússia e na Ucrânia não difere da do resto do Mundo. Na Rússia 70% dos MR são utilizados na indústria siderúrgica, 9% na indústria metalúrgica dos não-ferrosos, 8% na produção de materiais para a construção (cimento, cal e vidro). A restante parte fica para a indústria petroquímica, sector da energia, construção de máquinas, indústria alimentar, etc^(57,58). Em 2007, nas CIS (Rússia e Ucrânia) 68% da produção de MR eram de conformados, 15% não moldados (misturas secas, massas de projecção, argamassas), e os restantes 17% de periclase e agregados argilosos.

Até 2002 existiam no mercado russo 17 empresas activas especializadas na produção de diferentes tipos de materiais refractários. Nesta altura, a capacidade total de produção era estimada em 4,5 milhões toneladas/ano, 90% dos quais era de MR moldados e os restantes 10% de MR não moldados. Nessa época, os MR não moldados perfaziam 60% da produção de MR no mercado europeu. A partir de 2003, registaram-se progressos significativos, particularmente nos produtos desenvolvidos para a metalurgia do alumínio, sendo os produtos produzidos com os MR não moldados considerados superiores aos conformados (tijolos), em termos de parâmetros tecnológicos como refractariedade e resistência térmica e ao desgaste^(34,59).

Em 2010, a indústria de refractários indiana, impulsionada principalmente pelo desenvolvimento da indústria siderúrgica nacional, pois o sector é responsável pela venda de mais de 70% dos MR, esperava um crescimento nos próximos cinco anos de 10% na procura de MR, devido ao aumento da produção de aço, comparativamente aos 7% alcançados nos períodos 1991-1992 e 2005-2006. Em 2009, a Índia já era o quarto maior produtor de aço no mundo e provavelmente pode tomar o segundo lugar mundial depois da China até 2015⁽⁵⁸⁾.

Matérias-primas naturais com características refractárias são estratégicas no cenário mundial do fabrico de refractários e a sua abundância na América Latina, principalmente no Brasil, explica o desenvolvimento das indústrias, de refractários e siderúrgica, no país. A metalurgia do ferro no Brasil remonta a meados dos anos 1800, com a construção dos primeiros altos-fornos⁽⁶⁰⁾, enquanto que a primeira fábrica de refractários (sílico-aluminosos) terá sido criada em 1923.

As duas indústrias foram-se desenvolvendo em paralelo, com particular relevância a partir dos anos de 1940, altura em que se formalizaram associações entre produtores de refractários e de aço, com benefícios para ambos. Os primeiros convertidores de revestimento básico foram testados nessa altura, tal como começou a exploração das magnesites brasileiras de Brumado, na Baía.

No início dos anos de 1950 iniciou-se a fabricação de tijolos sinterizados de magnesite e dolomite, com matérias-primas brasileiras, a primeira vez que se produziram refractários básicos em toda a América Latina⁽⁶⁰⁾. Também nesta época começou a produção de blocos e agregados electrofundidos de alta-alumina.

Sucessivas expansões das empresas, particularmente no período de 1960-90, colocaram a produção brasileira de refractários entre os dez principais produtores mundiais. Apesar disso, e já no século XXI, a indústria brasileira, tal como as outras, sofre a concorrência das matérias-primas da China e das suas congéneres na Índia⁽⁶¹⁾.

Refractários não moldados para revestimentos monolíticos

Schaefer⁽⁶²⁾ defendeu que as argamassas utilizadas no assentamento dos tijolos refractários influenciavam a resistência mecânica do sistema global (tijolo+argamassa) e, em 1932, conseguiu desenvolver um refractário moldável com assentamento a ar, de fabrico “in situ”, muito semelhante às pastas cimentícias, que foi considerado o precursor dos revestimentos monolíticos (Mono = uma; Lito = pedra)⁽³⁵⁾. Actualmente, a aplicação “in situ” é realizada através de bombeamento, com ou sem vibração (depende da fluidez do material), permitindo a remoção do ar e o enchimento de toda a área onde se pretende aplicar o MR^(37,62,63).

Os MR não moldados, cujo processo de fabricação não inclui uma etapa de queima, apresentam a vantagem de serem mais baratos do que os MR sinterizados equivalentes (com necessidade de queima. Na época em que apareceram, o custo do processo de fabrico estava dependente do valor do combustível usado nos fornos a gás onde decorria o processo de queima, a elevadas temperaturas. Logo, o aumento do preço do combustível (gás) implica um aumento no preço final do MR⁽⁴⁶⁾.

A selecção do MR adequado determina o bom funcionamento da unidade em que é aplicado, o tempo de vida em serviço, o intervalo de tempo entre reparações, a possibilidade de intensificação dos processos e a qualidade dos produtos finais. Por exemplo, a opção por revestimento monolítico nos fornos das centrais térmicas deveu-se principalmente ao melhoramento da sua tecnologia de produção, da homogeneidade e aplicabilidade da mistura refractária, o que se traduziu em elevada durabilidade a baixas e altas temperaturas, estabilidade térmica e resistência elevada à corrosão e ao ataque dos compostos metálicos^(64,65,66,67).

A última década do século XX ficou marcada pelo desenvolvimento significativo da tecnologia da aplicação de betões refractários. Desenvolveu-se científica e tecnologicamente, em apenas 10 anos, o que não foi possível na metade anterior do século. Este facto deu origem a novos materiais que geraram novas técnicas em vários sectores industriais (e.g. processamento metálico, petroquímico, etc.)⁽³⁸⁾.

Betões refractários de vários teores de cimento

Um revestimento monolítico tem a vantagem de constituir um corpo contínuo sem juntas, o que garante melhor integridade estrutural ao material. No entanto, o bom desempenho deste revestimento depende da escolha adequada da matéria-prima. Por esta razão, a escolha do material que constitui o revestimento monolítico merece uma atenção especial.

Geralmente, os betões refractários são constituídos por granulados refractários, cujas granulomerias são seleccionadas de modo a obter-se um empacotamento denso. Estes granulados podem ter diferentes composições químicas, refractariedades e porosidades, e são ligados por um cimento de presa hidráulica que não se deteriora com o calor (ao contrário do que acontece com os cimentos Portland). Os cimentos adicionados são geralmente de aluminatos de cálcio (cimentos aluminosos ou de alta-alumina, “HAC”), comercialmente disponíveis com diversos graus de pureza. A água deve ser adicionada imediatamente antes da colocação em obra, e o material é directamente vazado no local de serviço⁽³⁾.

A maioria dos revestimentos monolíticos refractários é constituída por materiais com alto teor de alumina tabular ou de aluminosilicatos⁽⁶⁸⁾. Quando comparada com outras matérias-primas, a alumina (ponto de fusão a 2050°C) apresenta maior dureza, maior resistência mecânica, excelente comportamento à abrasão, e boa resistência química à corrosão, mesmo em contacto com cloretos e fluoretos⁽⁶²⁾. À temperatura ambiente, os pós refractários de alumina tabular formam ligações hidráulicas com adição de pequenas quantidades de água (3 a 6%), estão facilmente disponíveis no mercado e têm a vantagem de poderem ser adquiridos a custo comparativamente baixo^(37,69).

Da reacção do ligante com a água, à temperatura ambiente, resulta a presa hidráulica. O betão hidratado contém na sua estrutura água livre, adsorvida, de capilaridade e de hidratação. As propriedades físicas e químicas definitivas só se desenvolvem após a eliminação da água durante o período inicial de secagem (“cura”, a 200-500°C) do revestimento. Quando a temperatura de sinterização dos componentes refractários for atingida, a ligação hidráulica é substituída pela ligação cerâmica. A migração da água durante os períodos da secagem e de cura deixa espaços vazios (poros) no interior do betão refractário, o que diminui a densidade do produto e reduz a sua resistência mecânica, à erosão e corrosão⁽³⁾.

Um betão refractário convencional apresenta uma matriz de ligação de elevada densidade que o torna num material duro e com uma estrutura capilar impermeável ao ferro fundido. Precisa de baixa temperatura para o endurecimento e apresenta uma baixa ou quase inexistente fissuração durante o serviço. Trabalhos científicos foram desenvolvidos com o intuito de reduzir o teor de cimento nas misturas refractárias tradicionais que continham teores de 15 a 30% de HAC ou os correspondentes teores de 5 a 15% de óxido de cálcio (alguns autores defendem que este teor pode atingir 25%), pois a presença de CaO origina, nos materiais refractários, um decréscimo na resistência mecânica a temperatura elevada^(38,70,71,72).

Outra limitação do cimento de aluminatos de cálcio, com elevado teor de alumina (HAC), é a variabilidade das suas fases (diferentes aluminatos de cálcio, em proporções variáveis, principalmente $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA), $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA₂) e $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C₁₂A₇)), e as reacções

importantes que ocorrem entre elas a temperaturas elevadas ($>1000^{\circ}\text{C}$), o que não confere estabilidade à fabricação dos materiais que os usam^(65,73).

A mineralogia dos cimentos comerciais é variável, em termos da razão CA/CA_2 e teores de C_{12}A_7 , Al_2O_3 e CaO , da distribuição granulométrica e de aditivos químicos. Considerando este aspecto, o teor, a fonte e a constituição mineralógica do aluminato de cálcio afectará o comportamento dos betões refractários, não só no processo inicial (cura e secagem) mas também na fase da sinterização. Como o aluminato de cálcio têm um papel activo durante o processamento dos betões refractários, deve ser rigorosamente seleccionado de modo a assegurar o desempenho desejado na aplicação final^(73,74,75,76,77).

Em resposta a esta dificuldade, a comunidade científica focou a sua atenção principalmente na diminuição do teor de HAC (CaO)^(51,54, 78,79,80), o que levou a betões com teores de CaO cada vez mais baixos e a diferentes classificações para betões refractários em função do teor de CaO , na sua composição.

Os betões refractários de médio teor de cimento (MCC) possuem geralmente um teor de CaO entre 9 e 15%, os betões refractários de baixo teor de cimento (LCC) possuem geralmente 4 a 8% de CaO ; os betões refractários de ultra baixo teor de cimento (ULCC ou SLCC) também denominados de “vibration-cast thixotropic refractory mixtures (VCTRM)” possuem geralmente $<4\%$ de CaO e os betões refractários de zero teor de cimento (ZCC) apresentam $<1\%$ de CaO na constituição^(38,51,78).

A figura 8 mostra como variam as diferentes propriedades dos betões refractários em função da quantidade de HAC adicionado, expressa pelo respectivo teor de CaO , e como, em função disso, se podem delimitar as regiões dos diversos tipos de betões⁽⁸¹⁾: I) ZCC; II) ULCC; III) LCC; IV) MCC. As propriedades mostradas são: 1) teor de água de mistura; 2) teor de HAC adicionado na forma de dispersão de pós; 3) porosidade aberta após desidratação; 4) resistência à compressão do betão seco a 100°C ; 5) resistência à compressão do betão tratado a 1000°C ; 6) diâmetro médio dos poros; 7) temperatura máxima de serviço; 8) resistência à corrosão.

A figura 8 mostra que uma redução do teor de CaO permite diminuir o teor de água da mistura (curva 1), reduz a porosidade (curva 3) e faz aumentar a resistência do betão sinterizado (curva 5), mas reduz a resistência do betão seco (curva 4). É possível observar ainda na figura 7, que a redução do teor de CaO só é possível com um aumento da dispersão dos pós de HAC na mistura (curva 2). Em suma, com uma diminuição do teor de CaO os parâmetros termomecânicos e de serviço melhoram. Porém, a redução do HAC adicionado

implica dificuldades acrescidas no fabrico, nomeadamente a utilização e dispersão de suspensões de pós. Também a necessidade de assegurar uma resistência mecânica mínima após a secagem pode tornar-se numa das dificuldades principais na fabricação de betões refractários de zero teor de cimento usando suspensões de pós⁽⁸¹⁾.

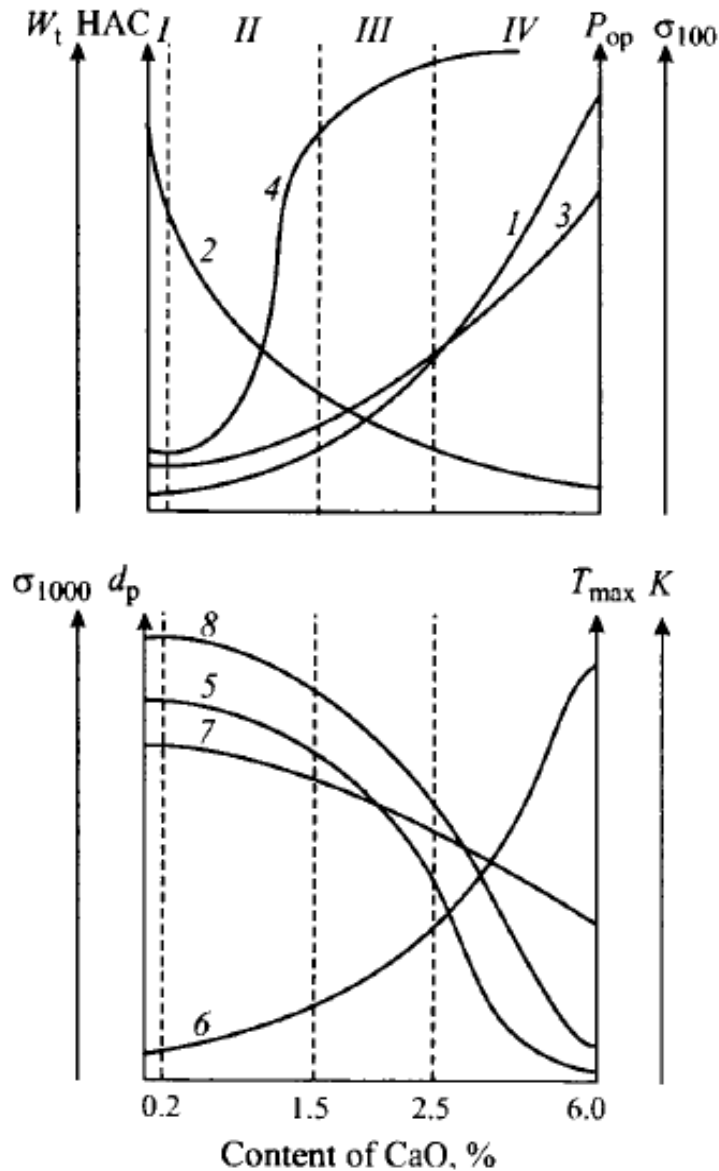


Figura 8: Variação das propriedades dos betões refractários em função do teor de CaO adicionado através do HAC⁽⁸¹⁾: 1) teor de água de mistura; 2) teor de HAC adicionado na forma de dispersão de pós; 3) porosidade aberta após desidratação; 4) resistência à compressão do betão seco a 100°C; 5) resistência à compressão do betão tratado a 1000°C; 6) diâmetro médio dos poros; 7) temperatura máxima de serviço; 8) resistência à corrosão. I) ZCC; II) ULCC; III) LCC; IV) MCC.

Segundo os dados apresentados pelos investigadores da Lafarge Co., os MCC (baseados no cimento Secar 71), apresentam algumas vantagens em relação aos betões refractários convencionais e em relação aos LCC. Quando comparados com os betões refractários convencionais, boa resistência mecânica após sinterização; maior resistência à desidratação

após a calcinação a 800 °C; menor perda de resistência mecânica (30 - 35%, em comparação com os 50% de perda nos betões refractários convencionais); e estrutura mais compacta e mais resistente à corrosão quando contêm microsíllica). Quando comparados com os LCC são menos susceptíveis às variações na composição das misturas (número de componentes adicionados); são menos afectadas pelas condições de mistura (neste tipo de betões podem ser utilizadas as misturadoras dos betões refractários convencionais); e são menos susceptíveis às condições de vazamento, secagem e sinterização. Em suma, a formulação de um MCC não apresenta grandes problemas, pois também são mais tolerantes às condições de aplicação, apresentam óptimas propriedades mecânicas a temperaturas moderadas. De uma forma geral podem ser mais económicos, considerando que o aluminato de cálcio é o componente mais caro da mistura⁽⁸²⁾.

Uma vantagem dos betões refractários convencionais em relação aos LCC e ULCC é que, no armazenamento, ou em situação de congelamento, as propriedades do material consolidado formado não se deterioram e podem, em algumas situações, até melhorar^(83,84). Estes também requerem menos tempo para o tratamento térmico e para a secagem em relação aos LCC. Normalmente, os LCC para a preparação de refractários monolíticos são fornecidos ao consumidor no estado de pós secos, em contraste com os betões refractários tradicionais que são fornecidos em misturas húmidas. Contrariamente aos LCC e ULCC, os refractários tradicionais têm (teoricamente) uma vida útil ilimitada. Em contrapartida exibem uma maior resistência mecânica⁽⁶⁴⁾.

Porém, algumas aplicações adequam-se particularmente bem às características dos betões LCC e ULCC, em especial o facto de possuírem uma estrutura finamente porosa. Este é o caso da metalurgia do alumínio, onde se exige aos materiais refractários expostos ao alumínio fundido e suas ligas baixa porosidade (estrutura de poros fina) e baixa absorção do metal líquido⁽⁵⁹⁾.

Foi na segunda metade dos anos de 1970 que se generalizou o uso dos LCC. Em 1971, este tipo de material já era mencionado numa patente francesa⁽⁸⁵⁾. Primeiro, o LCC era utilizado em muitas aplicações com aço e também no ferro fundido. Desde aí a sua utilização foi abrangendo todas as aplicações relacionadas com refractários. E em 1990 já era utilizado em áreas como a indústria petroquímica, na produção de alumínio, etc⁽⁸¹⁾. No entanto, a aceitação dos LCC não ocorreu no início do seu surgimento, pois em 1980, nos Estados Unidos somente uma empresa vendia refractários de baixo teor de cimento. Em 1982 já eram 3 empresas. No ano 1990, já existiam 30 empresas a fabricar este material⁽³⁸⁾.

Até aos anos de 1990, os LCC e ULCC só diferiam no teor de CaO e eram obtidos através de um controlo minucioso do tamanho das partículas para garantir uma fluidez adequada, facilitando o seu vazamento, utilizando-se partículas muito finas e aditivos para controlar a fluidez. Devido a estes componentes que influenciam o comportamento reológico (suspensões de sílica ou alumina coloidais, desfloculantes, dispersantes, retardadores ou aceleradores de presa), adicionados para controlar características como a trabalhabilidade, segregação de partículas, fluidez e resistência mecânica, possibilitando maior facilidade na colocação em obra, tão necessária nas aplicações por vibração ou por bombeamento, os LCC necessitam de quantidades significativamente mais baixas de água (3 a 8%). Uns precisam de vibração, outros não. Os aditivos ultrafinos também actuam em substituição do cimento, produzindo uma ligação hidráulica coagulada que melhora a resistência mecânica e diminui a porosidade dos betões refractários. Essa ligação faz com que o material necessite de uma menor quantidade de cimento (5-7% CaO) e de água de mistura. E graças a uma melhor selecção do agregado e à utilização dos aditivos ultra finos foi possível a obtenção de densidades de empacotamento mais altas e melhores características do que o material convencional equivalente, sinterizado⁽³⁸⁾.

Os betões refractários com menor teor de cimento apresentam uma maior resistência à abrasão e a fluência quando comparados com os convencionais. Possuem densidades mais elevadas, porosidade menor e permeabilidades reduzidas. As adições de microsilica aos betões de baixo e ultra baixo teor de cimento conduziram a um incremento de condutividade térmica em relação aos convencionais⁽⁸¹⁾. No entanto, os betões refractários convencionais podem utilizar matérias-primas de diferentes graus de pureza, ao passo que os ULCC requerem matérias-primas de elevada pureza para a sua fabricação^(86,87). Outras desvantagens podem ser encontradas nos ULCC, tais como: vida curta em armazém devido à reactividade do HAC com a humidade (degradação significativa de propriedades após armazenamento de 30 dias); dificuldade (baixa eficiência) na mistura dos componentes; preparação em pequenas quantidades (<1-2 toneladas); e vida curta em serviço devido às alterações que sofre nas sucessivas utilizações⁽⁸⁸⁾.

Em 2000⁽⁸¹⁾, os LCC e ULCC mais utilizados eram de alta-alumina, à base de corundo ou espinelas de aluminato de magnésio, com a adição de um teor de 4 a 8% de óxido de magnésio à alumina. Betões de corundo e corundo-espinela apresentam, vantagens tecnológicas e económicas, e têm sido bem aceites pela indústria metalúrgica⁽⁶⁵⁾.

Mas, à medida que o teor de cimento foi sendo reduzido graças à adição de ultrafinos às misturas dos LCC, verificou-se a necessidade de desenvolver um cimento específico para este tipo de misturas. Um passo importante no desenvolvimento de betões refractários de baixo teor de cimento foi a introdução de ρ -alumina como aditivo fino^(78,89). Este material, quando em contacto com água, forma um gel de alumina hidratada que induz a consolidação do

betão. Porém, este mecanismo de hidratação é acompanhado pelo enfraquecimento do revestimento refractário durante o primeiro tratamento térmico.

Variantes da alumina hidratada como, por exemplo, o “alhabond” (ALCOA, Europa), têm vindo a ser comercializados para o mesmo efeito⁽⁹⁰⁾, por vezes até reivindicando maior capacidade de hidratação do que o HAC⁽⁸¹⁾. Apesar da ausência de compostos com pontos de fusão baixos, os betões refractários baseados em variedades hidratáveis de Al_2O_3 são caracterizados por algumas desvantagens, como o já referido enfraquecimento após hidratação ou a tendência para a fractura explosiva, devida a permeabilidade baixa e acumulação do vapor de água, durante o primeiro tratamento térmico.

A figura 9 mostra como o tipo de ligante usado num betão refractário de ρ -alumina altera a resistência à flexão do betão durante o primeiro tratamento térmico⁽⁸¹⁾.

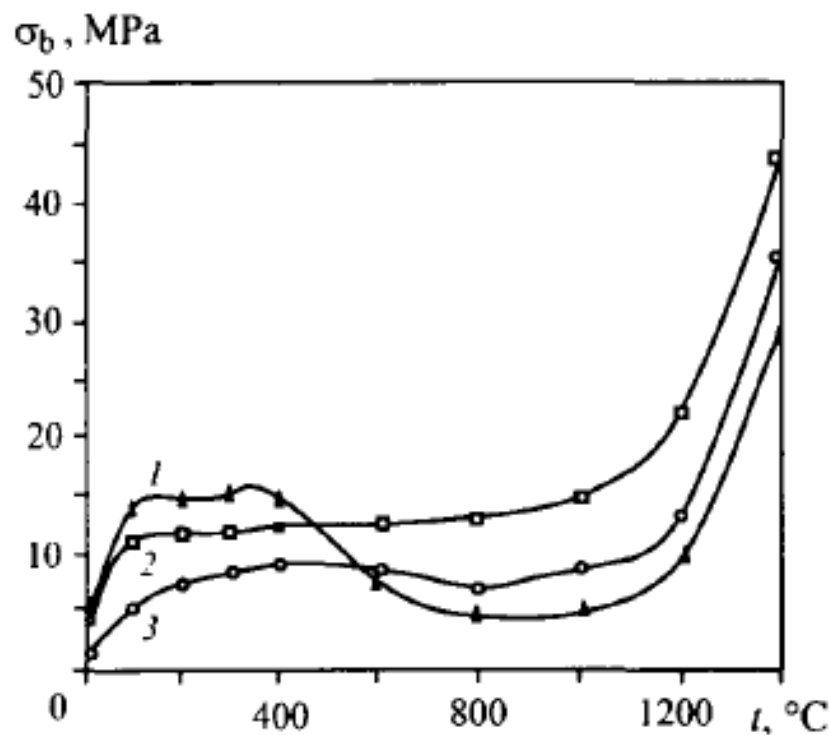


Figura 9: Efeito da temperatura do primeiro tratamento térmico na resistência à flexão de um betão refractário de alta-alumina, em função do ligante usado⁽⁸¹⁾: 1) “alhabond”; 2) sílica; 3) HAC.

É possível observar que até 400°C é o betão refractário com “alhabond” que suporta maior tensão (~15MPa) mas, à medida que a temperatura aumenta, este betão enfraquece e é o betão refractário com sílica que passa a ser sistematicamente o mais forte. No entanto, nota-se que o comportamento do betão com HAC acompanha o do betão com sílica para todas as gamas de temperatura.

Betões refractários de zero teor de cimento

Seguindo a tendência para reduzir o teor de HAC, a pesquisa científica e tecnológica sobre os ZCC iniciou-se no Japão nos anos de 1970⁽³⁸⁾. Em 1990 já se realizavam trabalhos no resto do Mundo com o objectivo de reduzir o teor de aluminato de cálcio nos betões refractários.

Os betões refractários com cimento apresentam propriedades diferentes das dos betões refractários sem cimento (“zero cement refractory castable” ou “cement-free refractory (ZCC)”) porque a sua produção se baseia na utilização de ligantes cerâmicos artificiais obtidos por via húmida ou por conterem suspensões de pós com vários aditivos que proporcionam as propriedades reológicas necessárias^(78,81,91,92). Ou seja, as propriedades dos ZCC dependem fundamentalmente das propriedades da matriz (partículas finas + ligante), sendo necessário garantir a dispersão e a homogeneidade química da mistura. Este requisito não é fácil de cumprir e alguns produtores começaram a não ser capazes de satisfazer as exigências do consumidor. Por esse motivo, alguns produtores passaram a importar até 100% dos constituintes e somente preparam e empacotam as misturas para venda. Mas mantêm-se a preocupação em se desenvolver os ZCC que permitam satisfazer as necessidades da metalurgia moderna^(65,78).

A figura 10⁽⁴⁶⁾ mostra a taxa de deformação por fluência de ZCC à base de corundo, em função da temperatura, sendo possível verificar que a taxa de deformação máxima (resistência mínima à deformação por fluência) ocorre na região dos ULCC, e a mínima na região dos ZCC. Ou seja, os ZCC, quando comparados com os ULCC, apresentam melhores propriedades termomecânicas.

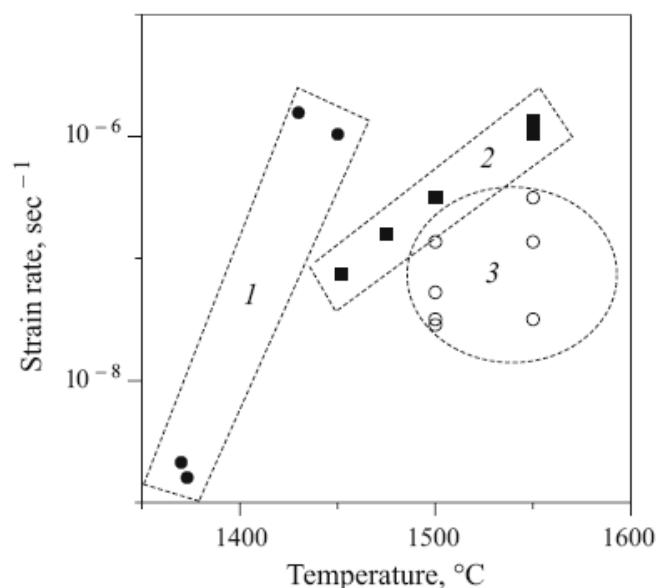


Figura 10: taxa de deformação por fluência de betões refractários à base de corundo, em função da temperatura⁽⁴⁶⁾: zona 1) ULCC; zona 2) ZCC à base $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ hidratável; 3) ZCC com alto teor de $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ na matriz.

Os ZCC são sistemas de partículas que apresentam baixa viscosidade quando submetidos a solicitações mecânicas externas (mecanismos de homogeneização, vibração, etc), mas que recuperam de forma relativamente rápida a sua viscosidade natural quando a solicitação externa cessa e são deixados em repouso (isto é, são sistemas com alguma tixotropia).

Na obtenção de um ZCC, em primeiro lugar é necessário garantir uma boa escoabilidade (fluidez) do material enquanto pasta com elevada concentração de sólidos; em segundo lugar o ZCC deve ser capaz de formar uma estrutura consolidada com alguma resistência, mesmo ainda no estado consolidado a “verde” (pré-queima). Este compromisso poderá ser alcançado de várias formas⁽⁵⁴⁾. Por um lado, deve garantir-se uma proporção adequada entre o teor de matriz e agregado, que são fundamentais para obter uma suspensão com carácter tixotrópico. Portanto, também é necessário considerar, na análise dos processos envolvidos neste tipo de material, a interacção das partículas da dispersão à luz da teoria moderna das forças de superfície^(46,93,94). Mas também é necessário introduzir, no conjunto (matriz e agregado), aditivos modificadores que influenciarão as características reológicas e permitirão o controlo da consolidação do material ao longo do tempo⁽⁴⁶⁾.

Krebs⁽⁹⁵⁾ discutiu as vantagens das propriedades dos ZCC em relação aos MCC, LCC e ULCC, tendo demonstrado que as propriedades físicas e mecânicas dos ZCC não são melhores do que as dos LCC e os ULCC. No entanto, os ZCC têm a vantagem de apresentarem melhores propriedades físicas e mecânicas e melhor resistência à corrosão quando em contacto com metal fundido ou com escórias. Por esta razão, os ZCC são utilizados na indústria da fundição de aço, em altos-fornos giratórios, em convertidores de injeção e nas colheres de vazamento do metal^(38,96).

Nos capítulos que se seguem, nomeadamente na apresentação e discussão dos resultados obtidos, será retomada a referência à literatura relevante sempre que tal for julgado apropriado.

CAPÍTULO 2 - MATERIAIS, METODOLOGIA ESTATÍSTICA E EXPERIMENTAL

No presente capítulo apresenta-se: as propriedades da matéria-prima utilizada, a metodologia adoptada para o cálculo das misturas, a constituição das misturas executadas, a metodologia para a modelação e validação estatística, o programa experimental desenvolvido, indicando os ensaios preconizados, em função do estado do material: pós secos, pasta fresca, consolidado “verde” e sinterizado.

Descrição das metodologias experimentais

Propriedades dos Pós

Matéria-Prima

Um betão refractário auto-escoante (“Self-Flow Refractory Castable”, SFRC) é como um compósito constituído por classes de matéria-prima grossas (agregado) e finas (matriz constituída por micro-enchedores $<100\mu\text{m}$)^(97,98,99). Neste tipo de material os grãos grossos encontram-se mergulhados numa matriz, que assegura a coesão do sistema, a lubrificação e o espaço disponível para a movimentação dos agregados. Se o teor de partículas grossas for elevado, não existindo matriz suficiente, as características reológicas e as propriedades finais do SFRC são prejudicadas devido à interferência entre os agregados⁽¹⁰⁰⁾.

A matéria-prima utilizada na composição das misturas que neste trabalho científico se apresentam é constituída por diferentes classes granulométricas comerciais de alumina tabular e reactiva da “Almatis Premium Alumina”. A composição química e granulométrica das respectivas classes, pode ser consultada nas “Data Sheets & MSDS⁽¹⁰¹⁾ da Almatis”, e, na tabela 1, apresenta-se uma síntese.

Tabela 1: Composição química da alumina tabular e da alumina reactiva, segundo a “Almatis”⁽¹⁰¹⁾ e do aluminato de cálcio CA-25 C, segundo a “Alcoa Industrial Chemicals Europe”⁽¹⁰²⁾

Matéria-prima	Composto					
	Composição mássica wt. (%)					
	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
Alumina Tabular T60*	99,5	≤ 0,40	≤ 0,09	≤ 0,02	-	-
Alumina reactiva CT3000	-	0,08	0,03	0,02	0,02	0,07
Aluminato de cálcio CA-25C	78	0,75	0,30	0,12	19	0,20

*T60: denominação utilizada em todos os países, excepto no Norte da América (T64).

A alumina cristalina apresenta-se sob várias formas. A mais estável/natural é a alumina- α , hexagonal (corundo) (alumina calcinada). É extremamente dura (9 na escala de dureza Mohs). Outra forma é a alumina- γ , cúbica. A terceira forma é a alumina- β , que só se forma na presença de Na₂O, K₂O ou CaO e é, portanto, mais um aluminato do que alumina. Ocorre na natureza mas, ou é semipreciosa e cara (rubi e safira), ou se apresenta sob a forma de hidratos, como nas bauxites⁽³⁾.

A alumina utilizada para a fabricação de refractários é extraída das bauxites ou pelo processo Bayer modificado, ou por electrofusão em fornos de arco eléctrico. Este processo foi descoberto em 1888, pelo químico austríaco Karl Josef Bayer e permite a obtenção de Al₂O₃ através de várias etapas (digestão, clarificação/filtração, precipitação do hidrato, calcinação

e conversão). As aluminas fundidas e as sinterizadas são as mais utilizadas como matérias-primas no fabrico de refractários de alto teor de Al_2O_3 ⁽³⁾.

As classes granulométricas comerciais de alumina utilizadas para a formulação das misturas foram: <0,2 mm; 0,2-0,6 mm; 0,5-1,0 mm; 1,0-3,0 mm e a classe de alumina reactiva CT3000 SG ($d_{90}=2,1 \mu\text{m}$). Numa fase posterior e com o objectivo de comparar resultados, realizaram-se também misturas seleccionadas com cimento substituindo-se 1% de alumina reactiva por 1% de aluminato de cálcio CA25 C da “Alcoa Industrial Chemicals”. A composição granulométrica de cada classe de alumina tabular pode ser consultada na tabela 2.

Tabela 2: Composição granulométrica das classes de alumina tabular [0,0-0,2], [0,2-0,6], [0,5-1,0] e [1,0-3,0] mm, segundo a “Almatis”.

Classes Granulométricas [mm]	Composição (% peso)												
	Base	+0,045	+0,063	+0,125	+0,212	+0,250	+0,500	+0,710	+1,000	+1,400	+2,000	+3,350	+4,000
[0,0-0,2]	47	12	30	11	0	-	-	-	-	-	-	-	-
[0,2-0,6]	2	-	-	-	2	82	14	0	-	-	-	-	-
[0,5-1,0]	5	-	-	-	-	-	31	51	13	0	-	-	-
[1,0-3,0]	2	-	-	-	-	-	-	-	45	-	53	0	0

Numa primeira abordagem, tendo como ponto de partida a informação de trabalhos científicos anteriores^(2,103,104), optou-se por fazer um estudo iterativo da composição mantendo constantes as proporções percentuais das classes de finos que constituem a matriz auto-escoante optimizada⁽²⁾, variando unicamente as proporções de cada classe do agregado comercial.

O agregado (figura 11) resultou da combinação das três classes de alumina comercial: 0,2-0,6 mm; 0,5-1,0 mm e 1,0-3,0 mm. A matriz de pós finos auto-escoante⁽²⁾ é composta não só pela classe da alumina reactiva CT3000 SG, como também, das classes de pó <63 μm e <25 μm , ambas obtidas por peneiração (a seco e por via húmida) da classe de alumina comercial <0,2 mm.



Figura 11: Aspecto geral das três classes de alumina tabular comercial que constituíram o agregado: a) [0,2-0,6] mm; b) [0,5-1,0] mm; e c) [1,0-3,0] mm⁽¹⁰⁵⁾.

O processo de peneiração foi realizado num agitador de peneiras Retsch (figura 12a)), modelo AS200 control 'g', com peneiras de 200mm de diâmetro, que permite o controlo da amplitude entre 0,2 a 3 mm, tempos de intermitência de 1 a 60 segundos, e tempo global de 1 a 60 minutos, de acordo com a norma DIN-ISO 3310/1. Este agitador suporta uma coluna máxima de oito peneiras e tem a possibilidade de peneiração a seco ou a húmido promovendo a divisão dos pós comerciais em sucessivos intervalos de tamanhos limitados pelas aberturas das malhas.

A classe $<63\ \mu\text{m}$ pode ainda ser denominada de -230 mesh e a de $<25\ \mu\text{m}$ de -500 mesh em função do volume de passados de acordo com a designação de Carniglia e Barna⁽¹⁰⁶⁾. A classe $<63\ \mu\text{m}$ (-230 mesh) foi obtida por peneiração a seco (mais fácil do ponto de vista laboratorial e enriquece a variedade de tamanhos na distribuição granulométrica), com as peneiras Retsch com aberturas de malha de 100, 140, 200 e 230 mesh⁽¹⁰⁶⁾ (149, 105, 74, 63 μm , respectivamente), de acordo com a norma DIN-ISO 3310/1.

A classe $<25\ \mu\text{m}$ (-500 mesh) foi obtida por peneiração por via húmida (do ponto de vista laboratorial não é exequível sem água pois as partículas apresentam tamanhos muito pequenos), a partir da classe $<63\ \mu\text{m}$ (pós resultantes da peneiração a seco), com as peneiras Retsch com aberturas de malha de 200, 230, 325 e 500 mesh⁽¹⁰⁶⁾ (74, 63, 44, 25 μm , respectivamente), de acordo com a norma DIN-ISO 3310/1, figura 12 a). A solução coloidal resultante da peneiração por via húmida ficou no recipiente de recolha em repouso durante aproximadamente 24 horas (figura 12 b)). Posteriormente, o pó decantado com tamanho $<25\ \mu\text{m}$ foi seco na estufa, a uma temperatura de 110°C ⁽⁹⁸⁾, (figura 12 c)).

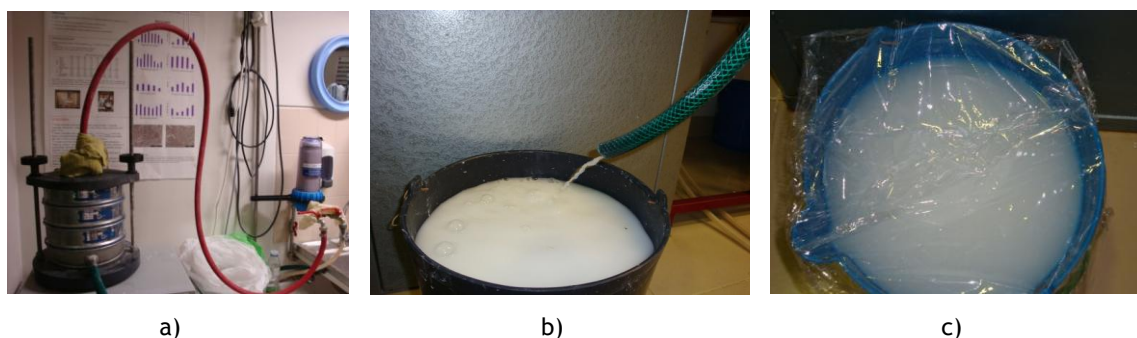


Figura 12: Peneiração por via húmida: a) coluna de peneiros em processo de peneiração; b) solução coloidal resultante do processo de peneiração; c) solução final (em repouso), a decantar, que após secagem dá origem aos pós de tamanho $<500\ \text{mesh}$ ($<25\ \mu\text{m}$)⁽¹⁰⁵⁾.

Distribuição granulométrica cumulativa dos pós de alumina

As distribuições granulométricas de todas as classes de matéria-prima foram obtidas num analisador de partículas Coulter (figura 13), controlado pelo “software LS 200”, com o módulo

“Variable Speed Fluid Module Plus” (seleccionado), que permite análises da distribuição granulométrica de uma mistura de pós no intervalo 0,4 a 2000 μ m.

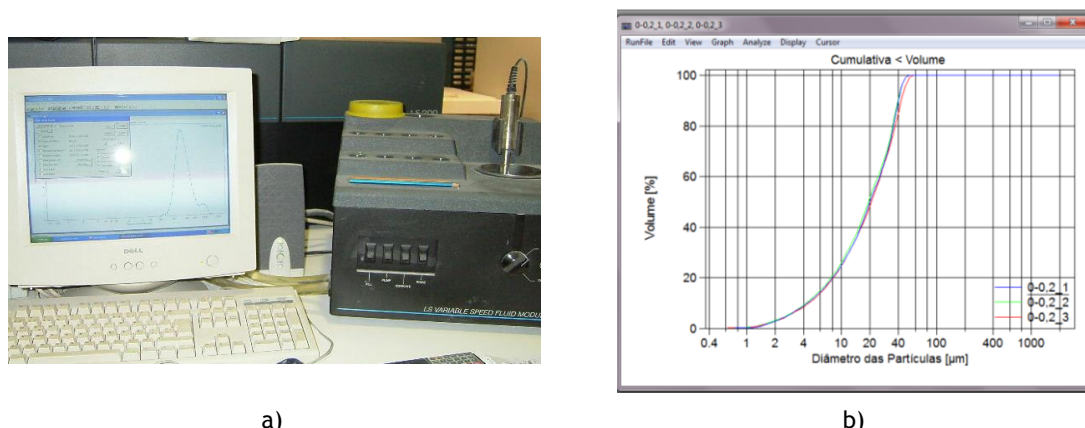


Figura 13: Analisador de partículas Coulter: a) vista geral do analisador; b) exemplo de uma curva cumulativa.

Este sistema baseia-se no princípio da difracção de um feixe de luz “laser” que incide sobre as partículas. A intensidade luminosa do sinal recebido pelos sensores, em função do comprimento de onda, é transformada, pelo algoritmo do modelo de refracção adequado (neste caso foi escolhido o modelo para a alumina), no tamanho da partícula analisada⁽¹⁰⁷⁾. Durante o uso deste equipamento, o mesmo foi regularmente calibrado recorrendo-se a micro-esferas padrão de vidro. Antes de cada análise foram sempre executados os procedimentos de auto-lavagem, para o controlo de impurezas; medida dos “offsets”, para a calibração da luminosidade residual dos sensores, auto-alinhamento do “laser” e medida dos “backgrounds”, para a contabilização das eventuais bolhas de ar no circuito.

As análises foram sempre realizadas com a bomba de circulação a 95% da potência máxima e com a sonda emissora de ultra-sons em funcionamento na potência máxima. As distribuições granulométricas adoptadas como válidas, dos diferentes intervalos de partículas, foram obtidas pela média aritmética da distribuição global de pelo menos cinco amostragens, com excepção da classe [1,0-3,0] mm. Como o equipamento só permite realizar análises da distribuição granulométrica de tamanhos de pós até 2000 μ m foi necessário subdividir esta classe a partir da peneiração (a seco).

A sub-divisão da classe granulométrica [1,0-3,0] mm realizou-se no agitador de peneiras, referido anteriormente, de acordo com a norma DIN-ISO 3310/1. Neste caso utilizou-se uma coluna de três peneiras: 8, 12, 16 e a base (resíduo). A denominação peneiro 8, 12, 16 mesh (2,38; 1,68; 1,19 mm, respectivamente) é realizada em função do volume de passados de acordo com a designação de Carniglia e Barna⁽¹⁰⁶⁾.

Para uma quantidade de pós x (g) colocada no cimo da referida coluna de peneiras e após o processo de peneiração estar concluído registou-se a quantidade de pós que ficou em cada

peneiro. Sabendo a massa (g) inicial colocada e a massa (g) retida em cada peneiro, em função de uma relação ponderatória extrapolou-se (a partir da análise granulométrica realizada aos pós com dimensão $\leq 2000 \mu\text{m}$) a distribuição granulométrica representativa total da classe $[1,0-3,0] \text{ mm}$. Na figura 14 apresenta-se a distribuição granulométrica das seis classes utilizadas na formulação das misturas.

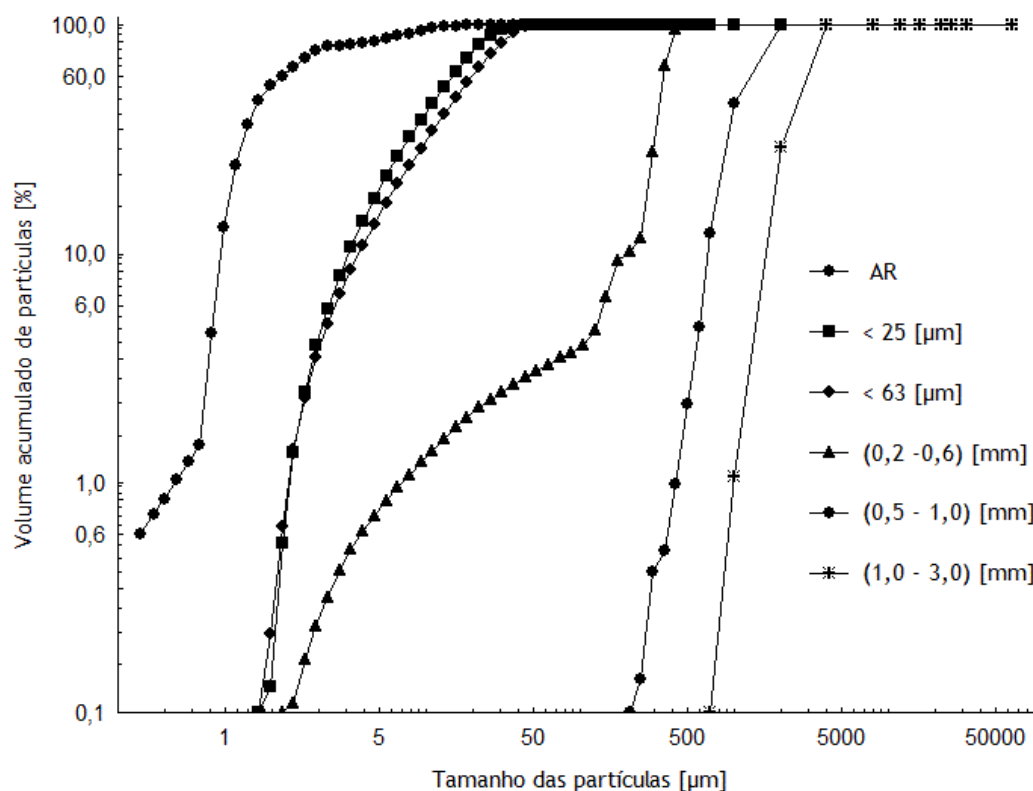


Figura 14: Composição granulométrica (em escala logarítmica) das classes de alumina utilizadas, no SFRC sem cimento.

Densidade real da alumina em pó

A determinação da densidade média dos pós de alumina, para cada intervalo de partículas (equação 1), foi realizada de acordo com a especificação E64 do LNEC (equivalente às normas ASTM C188 e EN 196-1), com o densímetro de Le Châtelier. Para cada classe granulométrica foram realizadas cinco medidas tendo sido considerada como densidade final ($\rho [\text{g}/\text{cm}^3]$), a média dessas cinco leituras, tabela 9.

$$\rho = \frac{m}{(V_f - V_i)} \quad (1)$$

Os líquidos utilizados no densímetro de Le Châtelier foram a água desionizada (para as classes comerciais) e a gasolina (nas classes obtidas por peneiração (<63 µm (-230 mesh), <25 µm (-500 mesh))).

Área superficial específica dos pós

No período no qual as tarefas experimentais deste trabalho foram realizadas, o laboratório não dispunha de um equipamento para executar um procedimento experimental que permitisse obter a área superficial específica (“Specific Surface Area, (SSA)”), para as diversas misturas de partículas, por adsorção física de um gás (método B.E.T.) ou adsorção química. De forma a contornar esta situação, procedeu-se como *Silva*⁽²⁾ (excepto a classe de alumina reactiva cujo valor foi fornecido pela “Almatis”), considerando-se o valor calculado pelo analisador de partículas “Coulter”.

O equipamento “Coulter” para além de medir o tamanho das partículas de uma determinada amostra, também calcula a área superficial específica (SSA_{int}) com base na densidade dos pós (d), no tamanho médio das partículas (D_m) de cada classe granulométrica e no número de partículas (N) da mesma, segundo a relação matemática expressa pela equação 2:

$$SSA_{int} = \frac{N \times \pi \times D_m^2}{d} \quad (2)$$

Com o valor da área superficial específica de cada classe granulométrica, o valor da área superficial específica de cada mistura analisada foi obtido pela ponderação mássica dos diferentes componentes que constituem as misturas, tabela 9.

Cálculo das Misturas

Antes de iniciar qualquer tipo de caracterização das propriedades de um SFRC sem cimento (100% alumina), no estado pasta, consolidado e sinterizado, é necessário dominar a forma de conceber a composição da mistura no estado pó. Este é um aspecto fundamental e que pela falta de consenso no seio da comunidade científica constituiu a primeira tarefa a ser ultrapassada neste trabalho.

Silva⁽²⁾ refere que para uma mistura de 100% alumina seja auto-escoante, a sua distribuição granulométrica, de pós secos, deve ser descontínua, isto é deve ter um “gap” de tamanhos ausentes na distribuição granulométrica das partículas da composição, demonstrando-se, que um “gap” entre 40-250µm promove a fluidez^(2,108). A optimização da composição do agregado deve ser realizada posteriormente à optimização da matriz, utilizando-se esta como o “leito”.

Deste modo, pode considerar-se um SFRC como um material compósito constituído por agregado (partículas com granulometria grossa) e matriz (partículas finas $<100\ \mu\text{m}$)⁽⁹⁷⁾. A optimização do empacotamento dos materiais granulares permite obter densidades elevadas, enquanto a trabalhabilidade perdida pode ser compensada pela incorporação de aditivos químicos à mistura⁽¹⁰⁹⁾, que promovem a dispersão das partículas mantendo baixa a relação água/aglomerante.

Neste trabalho manteve-se a classe de matéria-prima fina constante (matriz já optimizada⁽²⁾) e partiu-se para um nível seguinte, no qual o objectivo principal foi optimizar a classe de matéria-prima grossa (agregado), mas respeitando um compromisso de usar classes comerciais e a metodologia de optimização respeitando o valor mínimo da área superficial específica (SSA) da mistura de $2,22\text{m}^2/\text{g}$ e garantindo-se que a mistura atingiria o “ponto de viragem” auto-escoante.

A composição da matriz original e a composição inicialmente adoptada neste trabalho, para o agregado são apresentadas na tabela 3:

Tabela 3: Proporções inicialmente utilizadas (ponto de partida), para cada classe granulométrica da matriz e agregado que constituem o SFRC.

Classes granulométricas						Teores wt. (%)	
Matriz			Agregado [mm]				
AR CT3000 SG	<500 mesh (<25 µm)	<230 mesh (<63 µm)	[1,0-3,0]	[0,5-1,0]	[0,2-0,6]	Matriz	Agregado
60	20	20	0	0	0	100	0
0	0	0	56,666	21,667	21,667	0	100

Partindo das referidas proporções, pretendeu reduzir-se a quantidade de matriz e consequentemente aumentar a quantidade de agregado comercial de modo a reduzir o custo inerente, na obtenção das classes de pós finos: <230 mesh e <500 mesh. A redução do teor de matriz nas misturas foi conseguida pelo aumento do teor das classes comerciais que constituem o agregado, pois estas já possuem na sua constituição partículas finas que vão compensar essa diminuição (figura 14).

Modelação estatística

Muitos dos métodos utilizados na pesquisa e desenvolvimento de novas formulações para os materiais refractários baseiam-se na escolha das matérias-primas, na formulação das misturas e uma grande quantidade de ensaios de laboratório, na maioria em escala piloto. Se os resultados forem atendidos, os parâmetros são extrapolados para condições à escala

industrial. Essas técnicas consomem muito tempo, recursos humanos e materiais, além de não possibilitar um entendimento das interações que possam existir entre os diversos componentes da mistura⁽¹¹⁰⁾.

As experiências com misturas podem ser entendidas como um caso especial da metodologia de cálculo de superfícies de resposta, onde os factores são ingredientes/componentes de uma dada mistura e a resposta é dada em função das proporções de cada ingrediente/componente, utilizando ferramentas matemáticas (estatísticas) para modelar, simular e otimizar uma determinada propriedade de uma mistura em função dos seus componentes^(111,112). O objectivo é encontrar misturas cujas características sejam superiores às características individuais de cada um dos componentes⁽¹¹⁰⁾.

Vários autores como por exemplo: Cornell (1990), Cornell e Khuri (1987), Deming and Morgan (1993) e Montgomery (1991)^(103,111,112,113,114) desenvolveram “designs” específicos para a análise e modelação de misturas. Segundo estes autores trata-se de uma ferramenta com aplicações em várias áreas. A aplicação mais comum é a formulação de produtos que resultam da misturas de vários ingredientes. Alguns exemplos desta aplicação, podem ser encontradas no aperfeiçoamento de misturas em produtos alimentares, na refinaria ou na fabricação de produtos químicos. Exemplos: formulação de gasolina pela combinação de vários produtos refinados e outros tipos de químicos como os anticongelantes; formulação de sopas, champôs e detergentes; formulação de produtos como misturas para bolos na indústria alimentar; em processos de engenharia; na soldadura e na moagem química. Esta técnica pode ser utilizada quando existe a necessidade de desenvolver as propriedades de um produto final que inicialmente é constituído por uma mistura de vários componentes.

Neste caso específico, a metodologia de superfície de resposta (“Response Surface Methodology, RSM”) foi utilizada no processo de modelação estatística e optimização do agregado comercial que constitui o SFRC, neste trabalho abordado. O “software” utilizado para o referido processo foi o “Statistica 7.0 - Industrial Statistics & Six Sigma”⁽¹¹⁵⁾, módulo Experiências com Misturas (“Experimental Design Module (DOE) - Mixtures designs and triangular surfaces”) que permite gerar um sistema ternário composto pelos diferentes componentes da mistura. Neste caso, o sistema base construído para a modelação estatística das diferentes propriedades analisadas, corresponde a uma malha (arranjo “simplex”) de três factores, com pontos interiores e com centróide totalizando pelo menos dez misturas experimentais (amostras).

Da análise dos resultados dessas misturas experimentais do sistema ternário é possível, desde que exista validação estatística do modelo, estimar a função mais adequada à propriedade em análise. A função permite obter a superfície de resposta de qualquer ponto do sistema,

passando a ser conhecido o valor que a propriedade assumirá para qualquer composição da mistura⁽¹¹⁶⁾.

A forma mais prática de representar proporções numa mistura é por via triangular (“ternary graphs”). Quando uma mistura é constituída por três ingredientes (A, B e C), a mesma pode ser resumida a um ponto do triângulo cujas coordenadas do sistema para proporções de misturas é um sistema simples de coordenadas.

No geral, se uma mistura é constituída por q ingredientes, e se x_i é a proporção do i -ésimo ingrediente na mistura⁽¹¹¹⁾, tem-se:

$$x_i \geq 0 \quad i = 1, 2, \dots, q \quad (3)$$

$$\sum_{i=1}^q x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1 \quad (4)$$

As restrições impostas pelas equações 3 e 4 condicionam os níveis dos factores x_i , o que particulariza a metodologia de superfícies de resposta. A soma de cada mistura é igual a 1. O valor de cada componente na mistura é uma proporção e só os pontos no interior do triângulo, cuja soma dos componentes é igual a 1 é que são misturas válidas. A figura 15 representa graficamente essas condições para o caso em que $q = 2$ e $q = 3$.

Restrições nas proporções dos ingredientes

Em muitas misturas existem restrições nas proporções dos ingredientes, de forma que não é possível explorar toda a região da malha do arranjo simplex. As restrições podem ser limitativas superiormente ou inferiormente e tomam a forma da equação 5:

$$L_i \leq x_i \leq U_i \quad i = 1, 2, \dots, q \quad (5)$$

Onde: L_i é o limite inferior ($L_i \geq 0$) e U_i é o limite superior ($U_i \neq 1$)

Na região delimitada para determinadas proporções de uma mistura continua a ser possível definir um simplex, isto é pode definir-se uma nova posição para os ingredientes para que conservem os valores de 0 a 1 sobre a região delimitada. Esses componentes redefinidos por L_1 , L_2 e L_3 são chamados de pseudo-componentes, e são expressos pelas seguintes transformações, equação 6:

$$X_i = \frac{x_i - L_i}{1 - L} \quad (6)$$

Onde: $L = \sum_{i=1}^q L_i < 1$. Para converter os pseudo-componentes nos componentes originais basta explicitar a equação 6 em função de x_i :

$$x_i = Li + (1 - L)X_i \quad (7)$$

No caso em que $q=3$, obtém-se um triângulo equilátero. Cada um dos vértices do triângulo equilátero corresponde a uma mistura pura cujos vértices são: $(1,0,0)$; $(0,1,0)$; $(0,0,1)$ (constituídas por 100% de um só ingrediente) e cada um dos lados representa misturas binárias (dois ingredientes, o 3º é nulo), cujos vértices são: $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Numa mistura de iguais proporções com 3 ingredientes tem-se: $x_1 = x_2 = x_3 = \frac{1}{3}$.

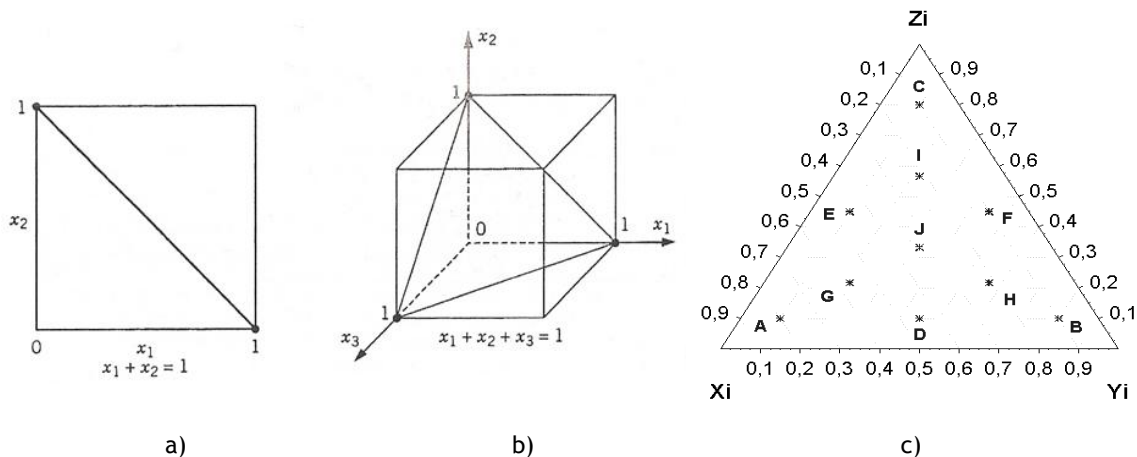


Figura 15: Componentes: a) No caso de dois componentes $q=2$, $x_1 + x_2 = 1$, representa uma recta; b) no caso de três componentes o espaço possível para a experiência com misturas é um triângulo; c) arranjo “simplex” para três componentes ($q=3$)^(111,117).

Qualquer mistura representada por um ponto no interior do triângulo contém todos os três ingredientes numa proporção diferente de zero. De forma geral, a região de experiências da mistura com q componentes é um “simplex” onde todos os pontos devem ser vértices ou faces no interior do simplex.

Design de um arranjo simplex

Um arranjo “simplex” é uma malha de pontos uniformemente espaçados no sistema. Num simplex $\{q,m\}$ para q ingredientes, os pontos da malha são definidos pelas coordenadas em que cada ingrediente está igualmente espaçado de $(m+1)$ entre 0 e 1⁽¹¹¹⁾, ou seja:

$$x_i = 0, \frac{1}{m}, \frac{2}{m}, \dots, 1 \quad i = 1, 2, \dots, q \quad (8)$$

Todas as combinações possíveis das proporções desta equação podem ser utilizadas. Por exemplo, para $q=3$ e $m=2$, tem-se:

$$x_i = 0, \frac{1}{2}, 1 \quad \text{com } i = 1, 2, 3 \quad (9)$$

O arranjo “simplex” correspondente consiste no “design” formado pelos seguintes seis pontos, figura 16.

$$(x_1, x_2, x_3) = (1,0,0); (0,1,0); (0,0,1); \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right); \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right); \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \quad (10)$$

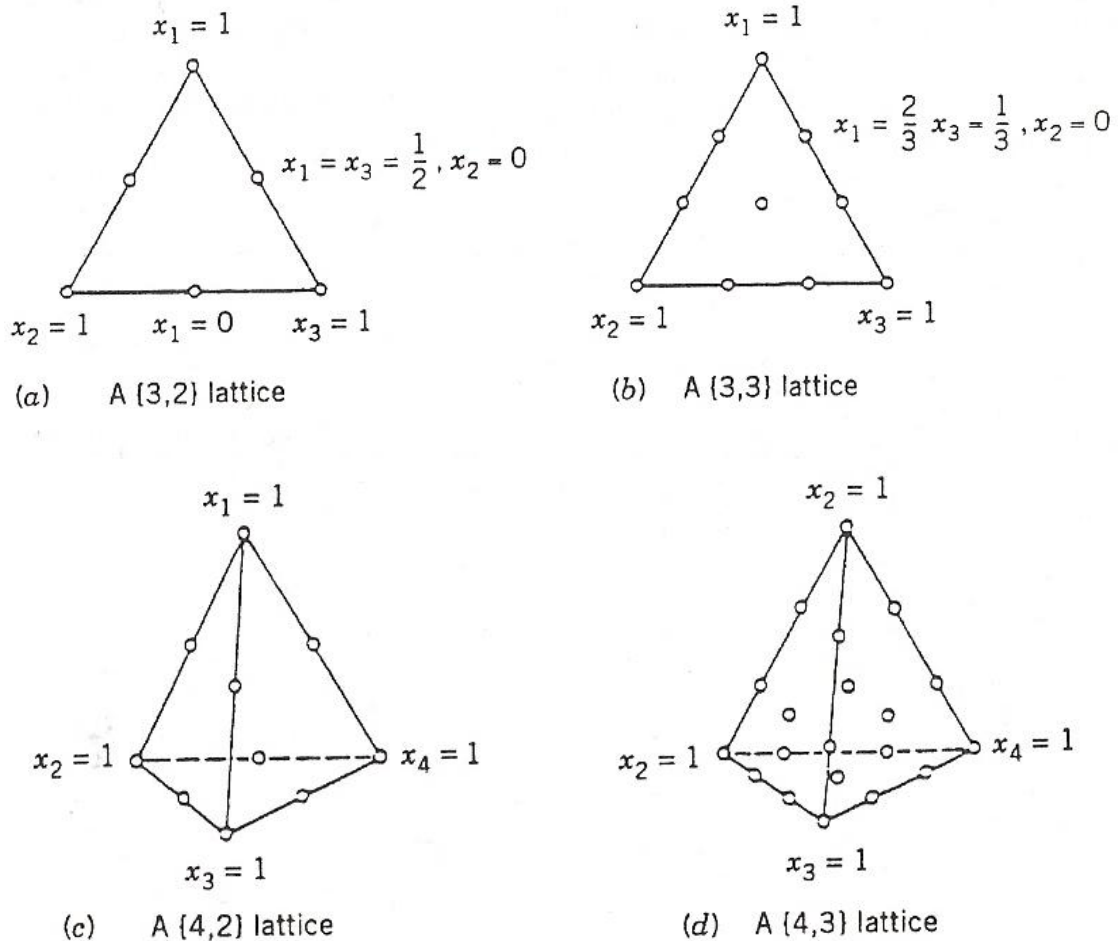


Figura 16: Vários exemplos de arranjos “simplex”: (a) {3,2}; (b) {3,3}; (c) {4,2}; (d) {4,3}⁽¹¹⁾.

A notação $\{q,m\}$ é um arranjo “simplex” com q componentes que suportará misturas polinomiais de grau m . O número de pontos num $\{q,m\}$ é dado por:

$$N = \frac{(q+m-1)!}{m!(q-1)!} \quad (11)$$

Considerando a forma do modelo polinomial para uma mistura de primeira ordem obtém-se:

$E(y) = \beta_0 + \sum_{i=1}^q \beta_i x_i$ com a restrição $x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1$ e sabendo que os parâmetros $\beta_0 + \beta_1 + \dots + \beta_q$ não são únicos, podemos realizar a seguinte substituição:

$$x_q = 1 - \sum_{i=1}^{q-1} x_i \quad (12)$$

Obtendo-se, a equação 13:

$$E(y) = \beta_0 \times (x_1 + x_2 + \dots + x_q) + \sum_{i=1}^q \beta_i x_i \quad (13)$$

Se multiplicarmos alguns termos da superfície de resposta original pela identidade $\sum_{i=1}^q \beta_i^* x_i$, onde $\beta_i^* = \beta_0 + \beta_i$, obtêm-se as formas canônicas de *Scheffé*⁽¹¹¹⁾. Estas formas variam de acordo com o grau do modelo adotado:

Linear
$$E(y) = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i \quad (14)$$

Quadrática
$$E(y) = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i < j=2}^q \sum \beta_{ij} x_i x_j \quad (15)$$

Cúbico
Completo
$$E(y) = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum \sum_{i < j=2}^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum \sum_{i < j=2}^q \delta_i x_i x_j (x_i - x_j) + \sum \sum \sum_{i < j < k=3}^q \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (16)$$

Cúbico
Especial
$$E(y) = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum \sum_{i < j=2}^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum \sum \sum_{i < j < k=3}^q \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (17)$$

Geometricamente β_i representa a resposta esperada para a mistura para $x_i=1$, $x_j=0$ e $j \neq i$. O valor máximo da superfície da mistura é quando $x_i=1$. A proporção de cada mistura é dada pela “linear blending portion”, figura 17:

$$\sum_{i=1}^q \beta_i x_i \quad (18)$$

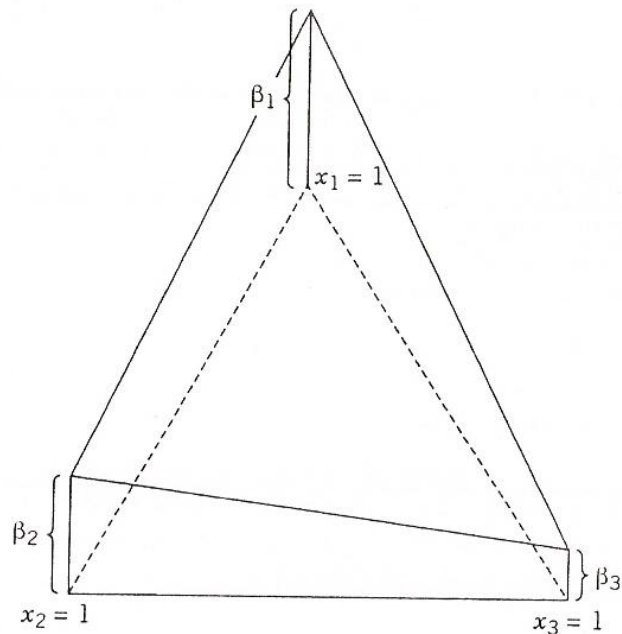


Figura 17: Modelo linear de uma mistura com três ingredientes com: $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3$ ⁽¹¹¹⁾.

Na figura 18 apresenta-se os “simplex”: 18a) sem pontos interiores e 18b) com 10 pontos (incluindo o centroíde e outros 3 pontos interiores).

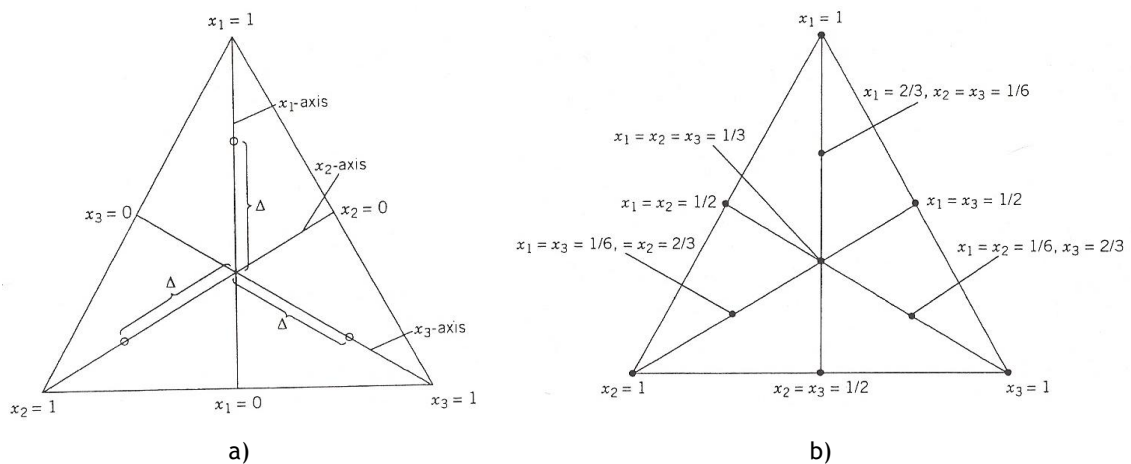


Figura 18: Exemplos de arranjos simplex e respectivos pontos de verificação: a) componentes x_1 , x_2 e x_3 ; b) “an augmented simple-lattice design”⁽¹¹¹⁾.

Os componentes colocados nos eixos do “simplex” encontram-se a uma distância Δ do centroíde, cujo valor máximo de Δ é:

$$\Delta = \frac{(q-1)}{q} \quad (19)$$

Myers⁽¹¹¹⁾ recomenda que os pontos para a verificação das misturas (“axial check blends”) sejam colocados no meio de cada eixo, assim tem-se:

$$\Delta = \frac{(q-1)}{2 \times q} \quad (20)$$

Quando se movimenta os pontos em relação ao centroíde e em relação às faces dos triângulos considera-se que x_i é movimentado pela distância Δ_i , assim a nova proporção após a movimentação do ponto será:

$$x_i = r_i + \Delta_i \quad (21)$$

$$x_j = r_j - \frac{\Delta_i \times r_j}{1-r_i} \quad j \neq i \quad (22)$$

Modelo experimental adoptado

O “design” adoptado nos sistemas analisados (matéria-prima) ao longo do presente trabalho correspondem a arranjos experimentais do tipo {3,2} (totalizando dez composições/10 pontos) para cada teor de matriz averiguada. Inicialmente admitiram-se três tipos de restrições (tabela 4), nas quais as amostras continham os três ingredientes/as três classes do agregado com:

1ª restrição: mínimo de 10% e máximo de 80% para cada ingrediente (0,80/0,10/0,10), figura 19;

2ª restrição: mínimo de 5% e máximo de 90% para cada ingrediente (0,90/0,05/0,05);

3ª restrição: mínimo de 15% e máximo de 70% para cada ingrediente (0,70/0,15/0,15).

Tabela 4: Coordenadas dos arranjos “simplex” possíveis (fracções de cada ingrediente das amostras), em função das respectivas restrições.

Pontos genéricos no simplex	Restrições								
	(0,80/0,10/0,10)			(0,90/0,05/0,05)			(0,70/0,15/0,15)		
	Ingredientes								
	Xi	Yi	Zi	Xi	Yi	Zi	Xi	Yi	Zi
A	0,567	0,217	0,217	0,475	0,050	0,475	0,150	0,700	0,150
B	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,517	0,242	0,242
C	0,217	0,567	0,217	0,900	0,050	0,050	0,333	0,333	0,333
D	0,100	0,100	0,800	0,192	0,192	0,617	0,150	0,425	0,425
E	0,217	0,217	0,567	0,050	0,900	0,050	0,242	0,242	0,517
F	0,800	0,100	0,100	0,050	0,050	0,900	0,700	0,150	0,150
G	0,100	0,800	0,100	0,617	0,192	0,192	0,425	0,425	0,150
H	0,100	0,450	0,450	0,192	0,617	0,192	0,150	0,150	0,700
I	0,450	0,100	0,450	0,050	0,475	0,475	0,242	0,517	0,242
J	0,450	0,450	0,100	0,475	0,475	0,050	0,425	0,150	0,425

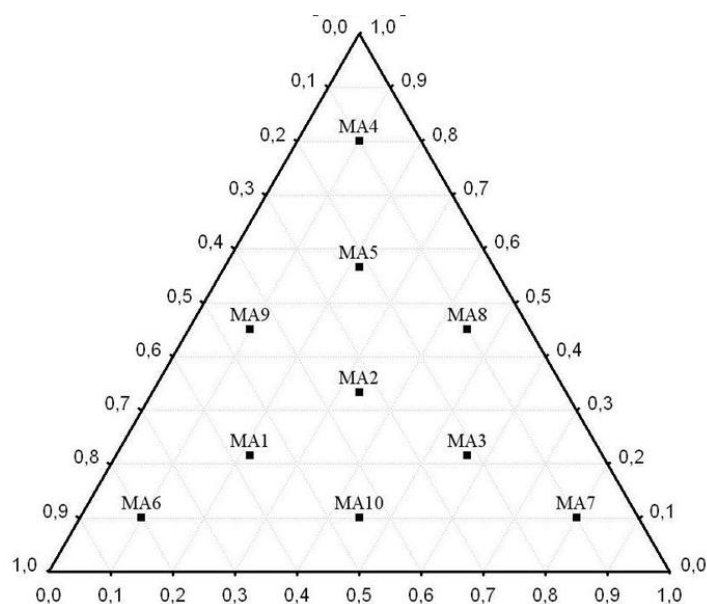


Figura 19: Design do sistema simplex para a restrição adoptada ao longo do trabalho (0,80/0,10/0,10), com os dez pontos que dão origem a dez composições diferentes (componentes originais).

A opção por uma restrição foi um passo fundamental pois não pretendíamos trabalhar na margem do gráfico triangular induzindo a anulação de uma das classes comerciais do agregado. Neste trabalho adoptou-se a 1ª restrição. Esta escolha baseou-se não só no facto de pretendermos trabalhar com os três ingredientes, mas também porque na prática facilitou a preparação ponderatória das misturas (se quiséssemos preparar 2kg de mistura precisaríamos no mínimo de 200g de um dos ingredientes).

Em todas as superfícies de resposta analisadas e apresentadas (capítulo 3) foram testados todos os modelos matemáticos presentes no módulo DOE do “Software Statistica” (linear, quadrático, cúbico completo e cúbico especial). A obtenção da superfície de resposta válida (em cada caso) dependeu de uma selecção cuidadosa do modelo mais significativo. No processo de selecção é necessário averiguar⁽¹¹⁸⁾:

- O valor de significância: parâmetro $p < 0,05$, com um intervalo de confiança de 95%;
- Observar a evolução da probabilidade normal e da distribuição dos resíduos (erros) em função do valor previsto (baixos, médios e resíduos absolutos);
- Homogeneidade na variância dos “residual plots”;
- Independência das observações (“random data values”);
- Valores elevados dos coeficientes de determinação simples (R^2) e ajustado (R_{adj}^2).
- Confirmação do “Ftest” com “Fvalue” conforme as tabelas referidas por *Cornell*⁽¹¹²⁾, para as superfícies de resposta ternárias.

Os parâmetros anteriormente mencionados podem ser consultados nas tabelas ANOVA que foram exportadas do “Software Statística”, para cada caso analisado (capítulo 3).

Diagramas “Response trace plots”

A visualização das superfícies de resposta pode tornar-se mais fácil através dos diagramas chamados “trace-plots” que representam cortes verticais do prisma que representa a resposta do sistema, que passam por cada um dos vértices e intersectam o lado (face) oposta⁽²⁾.

O diagrama de resposta “trace plot” é um desenho ou diagrama da estimativa da resposta e quando é analisado permite avaliar o efeito de um componente na evolução da função de resposta considerada.

Análise de superfícies de resposta do tipo “Standard”

A partir do momento em que a optimização do agregado foi alcançada (respeitando o compromisso inicial), deixou de ser necessária a validação de gráficos ternários, usuais nas experiências com misturas. Nesse sentido prosseguiu-se com a realização dos testes experimentais. Com os resultados obtidos optou-se por utilizar as demais potencialidades do “software” estatístico e sempre que foi possível validaram-se os resultados experimentais, obtendo-se superfícies de resposta do tipo “standard”. Este tipo de superfície é diferente das superfícies de resposta obtidas nas experiências com misturas. A principal diferença reside no “design” especial que tem ser utilizado.

A análise das superfícies de resposta do tipo “standard” baseia-se nos mesmos princípios que a “analysis of 3^{**}(k-p) designs”. Os “designs” para as referidas superfícies, seguem um modelo estimativo geral que é dado pela equação 23^(111,117):

$$y = b_0 + b_1 \times x_1 + \dots + b_k \times x_k + b_{12} \times x_1 \times x_2 + b_{13} \times x_1 \times x_3 + \dots + b_{k-1,k} \times x_{k-1} \times x_k + b_{11} \times x_1^2 + \dots + b_{kk} \times x_k^2 \quad (23)$$

Por outras palavras, estima-se um modelo que ajusta os valores observados da variável dependente y , que incluem: (1) efeitos principais para os factores x_1, \dots, x_k (2), suas interacções ($x_1 \times x_2, x_1 \times x_3, \dots, x_{k-1} \times x_k$), e (3) os seus componentes quadráticos (x_1^2, \dots, x_k^2). Neste modelo, podemos incluir:

“Linear main effects only” → o modelo inclui exclusivamente os efeitos principais;

“Lin./quad. main effects” → o modelo inclui os efeitos principais e os quadráticos;

“Linear main eff. + 2-ways” → o modelo inclui os efeitos principais e duas vias de interacções;

“Lin./quad. main eff. + 2-ways” → o modelo inclui os efeitos principais, os efeitos quadráticos e duas vias de interacções.

Variação das proporções das misturas

Numa fase posterior à definição do simplex que determina as proporções das três classes comerciais de alumina tabular, [0,2-0,6] mm, [0,5-1,0] mm e [1,0-3,0] mm, utilizadas para a fracção do agregado, surgiu a necessidade de se utilizar uma ferramenta que permitisse o cálculo da distribuição granulométrica global (matriz + agregado) de cada mistura analisada, isto é, incluindo as distribuições granulométricas de todas as classes de matéria-prima que constituem o SFRC.

A ferramenta escolhida inicialmente para este processo foi o software livre “Lisa”, da “Elkem Materials”⁽¹¹⁹⁾, que na versão actual é denominado EMMA (“Elkem Materials Mixture Analyzer”)⁽¹²⁰⁾. Este software deriva do antigo Lisa, mas apresenta outras potencialidades: como por exemplo, actualmente já é possível importar directamente para o EMMA, as distribuições granulométricas em ficheiros Excel, o que não aconteceu no início do presente trabalho pois à data em que esta etapa foi realizada, o procedimento de introdução de dados ainda era realizado manualmente.

O EMMA é um software que para o utilizar é necessário (numa etapa inicial) introduzir na biblioteca a distribuição granulométrica cumulativa de cada classe de tamanhos que compõem a matéria-prima da mistura global. Desde que na biblioteca do EMMA estejam introduzidas todas as matérias-primas necessárias, pode iniciar-se o cálculo da receita de uma nova mistura (“recipe”).

Neste caso foram introduzidas na biblioteca do EMMA as distribuições granulométricas obtidas pelo Coulter de todas as classes que compõem a matéria-prima do SFRC: AR CT3000 SG, pós <230 mesh (<63 μm), pós <500 mesh (<25 μm), [0,2-0,6] mm, [0,5-1,0] mm e [1,0-3,0] mm.

Desde que a biblioteca do EMMA esteja munida com as informações necessárias é possível com este software realizar o controlo da distribuição granulométrica (“Control of Particle Size Distribution (PSD)”). Esta ferramenta foi inventada inicialmente para os sistemas particulados que constituem os betões refractários. No entanto actualmente é possível utilizá-la na obtenção de misturas de qualquer sistema de partículas.

No EMMA é possível construir receitas para misturas de pós baseadas no modelo de empacotamento de *Andreassen*, pois o acerto da composição das misturas pode basear-se na aproximação gráfica iterativa entre a representação teórica do modelo de *Andreassen* e na aproximação do módulo de distribuição (q) ideal em betões refractários⁽¹²¹⁾. No entanto, a maioria das misturas globais que neste trabalho são apresentadas não se basearam no referido

modelo, somente as misturas realizadas no reómetro é que foram concebidas somente com a utilização desta ferramenta de modo a que fosse possível averiguar a veracidade dos resultados obtidos. É importante salientar que a porção de matriz que compõe o SFRC aqui analisado também foi otimizada segundo esta metodologia⁽²⁾. Mas como o objectivo principal deste trabalho era otimizar a fracção do agregado recorrendo ao “Software Statistica”, a determinação do módulo de distribuição (q) para a fracção do agregado foi realizada numa fase posterior.

No cálculo das novas misturas (“new recipes”) utilizaram-se as proporções da matriz obtidas em⁽²⁾ e as proporções do agregado obtidas por modelação estatística.

Cada mistura foi designada em função do teor de matriz (M) e de agregado (A) na sua composição. A nomenclatura adoptada foi: M (matriz)_teor (primeiro número), A (agregado)_teor (segundo número), pode ainda ser mencionado (se for aplicável) o ponto respectivo no arranjo simplex correspondente_(1 a 10) (terceiro número). No caso em que existe adição de cimento (C) foi acrescentada à nomenclatura anterior a designação C_teor (quarto número). Então a nomenclatura das misturas analisadas varia consoante o caso:

Caso 1 - Mteor₁Ateor₂: teor de matriz versus teor de agregado;

Caso 2 - Mteor₁Ateor₂(1a10): teor de matriz versus teor de agregado versus ponto correspondente do arranjo simplex;

Caso 3 - Mteor₁Ateor₂(1a10)Cteor₃: teor de matriz versus teor de agregado versus ponto correspondente do arranjo simplex versus teor de aluminato de cálcio adicionado.

A designação das misturas deve ser lida da seguinte forma: por exemplo, para a mistura M50A50 (1º caso), é uma mistura com 50% de teor em matriz e 50% de teor de agregado. Mas se a designação for, por exemplo, M47,5A52,5_9 estamos perante uma mistura com 47,5% de teor em matriz e 52,5% de teor de agregado, cujas proporções do agregado representam a distribuição ternária da nona posição, no arranjo do “simplex” obtido no software estatístico. Se na nomenclatura anterior se adicionar o termo C1, por exemplo, M47,5 A52,5_9C1 neste caso, nesta mistura fez-se a substituição de 1% da matriz (partículas finas de alumina reactiva), por 1% de aluminato de cálcio.

Nas tabelas seguintes apresentam-se as misturas formuladas, para cada caso analisado.

Tabela 5: Designação das misturas e respectivos teores de matriz versus agregado, no 1º caso.

Misturas	Classes granulométricas (% peso)						Teores (% peso)	
	Matriz			Agregado [mm]				
	AR	-500 mesh	-230 mesh	[1,0-3,0]	[0,5-1,0]	[0,2-0,6]	Matriz	Agregado
M50A50	30	10	10	28,33	10,83	10,83	50,0	50,0
M47,5A52,5	28,50	9,50	9,50	29,75	11,38	11,38	47,5	52,5
M46A54	27,60	9,20	9,20	30,60	11,70	11,70	46,0	54,0
M45A55	27,00	9,00	9,00	31,17	11,92	11,92	45,0	55,0
M42,5A57,5	25,50	8,50	8,50	32,58	12,46	12,46	42,5	57,5
M42A58	25,20	8,40	8,40	32,87	12,57	12,57	42,0	58,0
M40A60	24,00	8,00	8,00	34,00	13,00	13,00	40,0	60,0
M38,5A61,5	23,10	7,70	7,70	34,85	13,33	13,33	38,5	61,5

Tabela 6: Designação das misturas e respectivos teores de agregado, para matriz constante (2º caso).

Misturas	Classes granulométricas (% peso)						Teores (% peso)	
	Matriz			Agregado [mm]				
	AR	-500 mesh	-230 mesh	[1,0-3,0]	[0,5-1,0]	[0,2-0,6]	Matriz	Agregado
M47,5A52,5_1	28,50	9,50	9,50	29,750	11,375	11,375	47,5	52,5
M47,5A52,5_2				17,500	17,500	17,500		
M47,5A52,5_3				11,375	29,750	11,375		
M47,5A52,5_4				5,250	5,250	42,000		
M47,5A52,5_5				11,375	11,375	29,750		
M47,5A52,5_6				42,000	5,250	5,250		
M47,5A52,5_7				5,250	42,000	5,250		
M47,5A52,5_8				5,250	23,625	23,625		
M47,5A52,5_9				23,625	5,250	23,625		
M47,5A52,5_10				23,625	23,625	5,250		

Tabela 7: Designação da mistura com cimento e respectivo teor de matriz e agregado (3º caso).

Misturas	Classes granulométricas (% peso)							Teores (% peso)	
	Matriz				Agregado [mm]				
	CA25	AR	-500 mesh	-230 mesh	[1,0-3,0]	[0,5-1,0]	[0,2-0,6]	Matriz	Agregado
M47,5A52,5_9C1	1,0	27,5	9,5	9,5	23,625	5,250	23,625	47,5	52,5

Pesagens dos pós das misturas

No laboratório, a maioria das misturas foram executadas em quantidades de 2000g. As pesagens individuais de cada classe granulométrica que constituíram as misturas analisadas foram realizadas sempre na mesma balança marca Ohaus com capacidade máxima de medida de massas até 2000g e resolução máxima de 0,01g. Foi sempre garantida a confiabilidade dos cálculos, sendo o erro máximo por componente <0,1g.

Densidades de empacotamento dos pós (a seco)

Para a determinação deste parâmetro optou-se por um procedimento simples:

- 1) Num copo graduado tarado colocou-se uma determinada quantidade de pós da mistura otimizada;
- 2) Fez-se uma marca no copo graduado marcando o volume inicial preenchido pela quantidade de pós seleccionados;
- 3) A mistura de pós secos foi homogeneizada, no agitador de peneiras, durante 30 segundos;
- 4) Fez-se novamente uma marca no copo graduado marcando o volume final preenchido pela quantidade de pós seleccionados;
- 5) A densidade de empacotamento (DE) foi calculada pelo quociente entre a massa da mistura seleccionada (M) e o volume final (após vibração), segundo a equação 24. Repetiu-se o procedimento por três vezes, obtendo-se um volume final médio.

$$DE = \frac{M}{V_f} \quad (24)$$

Processo de mistura

As misturas formadas por sistemas de partículas têm sido estudadas durante vários anos devido à grande importância em vários campos da tecnologia. As partículas têm uma tendência natural para se aglomerarem. Duas forças são as responsáveis pela coesão entre as partículas: as forças de “*Van der Waals*” e as de *Capilaridade* quando pequenas partículas estão na presença de água. As forças de *Van der Waals* são forças de superfície, atractivas, com pequeno raio de acção que causam a floculação. As partículas mais pequenas com maior SSA são mais influenciadas por este tipo de força e são as que geram aglomerados mais resistentes^(122,123). O processo de mistura usado neste trabalho está resumido na figura 20.

Misturas de pós secos de alumina, nas proporções seleccionadas (tabelas 5, 6 e 7) foram introduzidas (após pesagem de cada um dos ingredientes), na cuba de aço inox de uma misturadora de argamassas (movimento planetário), marca Tecnotest (“Modena, Italy”), com capacidade para 5 litros, com potência de 0,37 kW, e com várias velocidades de rotação (64, 80, 100, 116, 140, 285 rpm), figura 21 a).

Para prevenir a formação de agregados após a mistura e para produzir suspensões de baixa viscosidade estáveis é necessário introduzir nas misturas agentes dispersantes^(122,123). Neste caso, seguiu-se o procedimento de mistura mencionando em^(2,124), adicionando-se às misturas analisadas, um teor constante de água (28 mg/m^2) e o único aditivo foi um teor constante ($0,36 \text{ mg/m}^2$) de ácido cítrico (desfloculante), ambos adicionados em função do valor de SSA de cada mistura.

O processo de mistura adoptado foi o descrito na Patente Portuguesa #103432 (2008)⁽¹²⁴⁾, que de forma resumida comporta, a seguinte sequência: 1) os aglomerados de pós secos são divididos e inicia-se a homogeneização das partículas (velocidade 3 da referida misturadora, (figura 21 b)); 2) adiciona-se água aos pós fazendo-os passar de um estado seco/solto a um estado fluido. Este procedimento necessita de muita energia e é geralmente denominado de ponto de viragem (“castable turning point”); 3) depois de toda a água necessária ser adicionada, o material é misturado até ficar homogéneo.

Seguindo-se as sugestões da literatura^(2,125), a água foi adicionada de forma intermitente respeitando a taxa de $\leq 8 \text{ g/min}$, figura 21 c). Este procedimento é fundamental para permitir a diminuição, e até a destruição, de eventuais aglomerados, melhorando a distribuição de água nas superfícies das partículas (melhor adesão das partículas).



Figura 20: Procedimento resumido para a obtenção das pastas.



Figura 21: Procedimento de mistura: a) misturadora de argamassas; b) homogeneização da mistura dos pós e c) adição intermitente da água⁽¹⁰⁵⁾.

Sabe-se também que no momento em que se adiciona a água na mistura, as partículas (e os aglomerados molhados) estão cobertos e ligados pelas superfícies por um líquido muito fino denominado de “adsorved layer”. A sobreposição desse líquido causa coalescência (“coalescence”) particular, aumentando as forças envolvidas, a área de contacto entre as partículas e a tensão nos aglomerados^(122,123).

As misturas que dão origem aos betões refractários têm sido estudadas realçando-se o estudo do comportamento reológico da matriz das suspensões⁽¹²⁶⁾. Sabe-se que o processo de mistura influencia a reologia da matriz este facto foi estudado por Williams, Yang e Banfill^(122,123) que demonstraram a importância do processo da mistura, na redução da viscosidade da matriz, avaliando o efeito da distribuição das partículas (PSD), o método de adição de água e a razão da tensão de corte (“shear rate”).

Normalmente, um coeficiente de distribuição granulométrica $(q) > 0,30$ ⁽¹²¹⁾ favorece a produção de betões “adensados” sob vibração, enquanto que $(q) < 0,28$ ⁽¹²¹⁾ favorece as misturas “auto-adensáveis”. O efeito da redução do valor do coeficiente (q) dá-se no aumento da quantidade de finos, o que influencia a interacção entre as partículas⁽¹²⁷⁾.

Verificou-se experimentalmente que a água mesmo quando é adicionada às misturas de pós secos em pequenas quantidades (como neste caso) influencia a adesão das partículas. Este facto tem sido abordado nos trabalhos científicos e foi destacado por Double⁽¹²⁸⁾, há mais de duas décadas, a necessidade de se investigar a adesão nos materiais cimentícios. Desde então pouca foi a investigação desenvolvida nessa área, com a excepção do artigo de Pellenq⁽¹²⁹⁾ que especulou sobre a interacção das fases hidratadas do cimento Portland com a água. O trabalho de Kendall⁽¹³⁰⁾, sobre adesão molecular, foi o que mais cativou a atenção para este tema: o coeficiente de empacotamento, ϕ , e os tamanhos das partículas, D , e dos defeitos, c , não são os únicos a influenciar a resistência mecânica. A contribuição deste autor traduz-se pela equação 25 que rectifica desenvolvimentos prévios e permite inferir que o trabalho das forças de adesão, W , influencia a resistência mecânica, σ_f .

$$\sigma_f = \frac{15,6 \times W \times \phi^4}{(Dc)^{\frac{1}{2}}} \quad (25)$$

A água é importante na obtenção da resistência mecânica, então, é provável que também desempenhe um papel na adesão. Porém, só recentemente foram abordadas as primeiras especulações sobre o poder de adesão das moléculas de água confinadas em películas nanométricas (1-3 nm), conhecidas por “água confinada”^(131,132).

Na realidade, o que garante à água o “status” de uma substância singular é o número de possíveis ligações de hidrogénio para cada molécula. As ligações de hidrogénio são formadas quando a eletronegatividade do elemento covalente ao hidrogénio (H) for suficiente para mantê-lo susceptível à interacção com outro elemento que disponha de um par de electrões não-conjugados⁽¹³³⁾.

Teixeira⁽¹³⁴⁾ reportou que à temperatura ambiente a água confinada possui comportamento dinâmico (tempo de residência das ligações hidrogénio) e *Major*⁽¹³⁵⁾ demonstrou que sob confinamento a viscosidade da água aumenta 7 ordens de grandeza. Em resumo, em nanocamadas a água apresenta-se como um sólido à temperatura ambiente e pode actuar como um poderoso adesivo.

Propriedades da Pasta

Determinação do Índice de Fluidez

A influência das partículas finas sobre as propriedades reológicas dos betões refractários manifesta-se pelo teor, e pela distribuição granulométrica da matriz presente no betão. A quantidade de matriz controla a fluidez do betão, originando dois comportamentos distintos:

- num baixo teor de matriz, predominam os contactos entre agregados e o valor de fluidez aumenta rapidamente com a adição de matriz;
- num alto teor de matriz, diminuem os contactos entre os agregados e a fluidez passa a ser controlada pela viscosidade da matriz;
- a ausência de finos implica uma elevada dificuldade na movimentação dos agregados, mas um excesso de finos e de ultrafinos pode causar um aumento acentuado na área superficial específica (SSA) total da mistura, requisitando maior teor de água para recobrir as partículas e diminuindo o teor de água livre, o que diminui a fluidez do betão⁽¹⁰⁰⁾ e aumenta a possibilidade de segregação.

Existe um teor óptimo de matriz, na composição dos betões refractários de modo a maximizar a sua fluidez. Sabe-se também que em suspensões de partículas finas, o coeficiente da

distribuição granulométrica influencia directamente a viscosidade, a qual é maximizada quando $q=0,37$ (modelo de Andreasen), correspondendo ao empacotamento máximo.

A maximização da fluidez pode ser obtida em função da minimização da porosidade de uma distribuição de partículas permitindo que um teor mais elevado de água seja disponibilizado para afastar as partículas, facilitando a sua movimentação. Matrizes deste género permitem aumentar a fluidez para um mesmo teor de água ou reduzir o consumo de água mantendo constante a fluidez da pasta refractária⁽¹⁰⁰⁾.

Se a matriz for solicitada a tensões inferiores à sua tensão de escoamento, esta comportar-se-á como um sólido quase-elástico e a suspensão somente escoará se forem aplicadas tensões superiores à tensão de escoamento⁽¹⁰⁰⁾.

As partículas grossas (agregado) também influenciam o comportamento reológico do betão pois os seus respectivos tamanhos podem dificultar a movimentação espacial entre as mesmas. Esta dificuldade é ditada pela proporção matriz/agregado no betão e com o atrito interno do betão, entre as partículas maiores. A existência de um coeficiente de atrito no betão contribui para a formação de um esqueleto, que pode endurecer o conjunto, dificultando a fluidez do betão. Quando a tensão de corte for suficiente para vencer simultaneamente os efeitos de superfície dos grãos finos (tensão de escoamento) e os efeitos de massa dos grãos grossos (atrito), o betão escoa⁽¹⁰⁰⁾.

A distribuição de tamanhos de partículas tem um efeito muito importante sobre a capacidade de escoamento de um betão, tendo até sido estabelecidas relações empíricas que relacionam a distribuição de tamanhos e a capacidade de escoamento⁽³⁾.

Nos últimos anos, vários métodos têm sido utilizados para avaliar a consistência (grau de escoamento) de um betão, desde a execução de ensaios simples e práticos, como o ensaio de do cone e do tubo U, particularmente importantes para os betões auto-escoantes até equipamentos mais sofisticados que determinam as curvas de corte do material, como os reómetros⁽¹⁰⁹⁾.

Neste trabalho optou-se por utilizar o teste do cone (o mesmo teste utilizado por Silva⁽²⁾), de modo a se determinar o índice de fluidez ((IF) “flowability index (FI)”), figura 22. Este tipo de ensaio foi realizado, nas pastas seleccionadas, segundo as especificações da norma ASTM C230, adaptada para betões refractários.

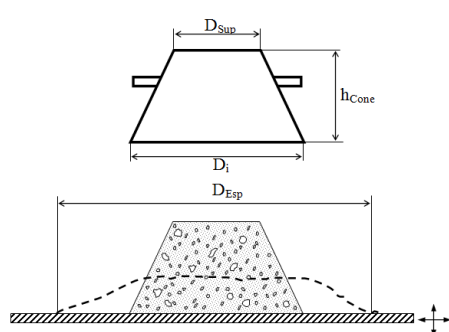
O procedimento segue várias etapas: 1) enchimento do recipiente tronco-cónico (truncado invertido) com o betão (sobre uma mesa nivelada), figura 22 b); 2) após terem decorrido 30 segundos, sem recurso à vibração (fluidez livre) ou compressão (simulando um enchimento

através do escoamento natural dos pós), retira-se o cone (com movimento ascendente e perpendicular ao plano de espalhamento), figura 22 c); 3) mede-se o diâmetro de espalhamento (D_{Esp}), sendo considerado, para fins de cálculo na (equação 26), o valor médio de pelo menos três medidas diferentes para o (D_{Esp}).

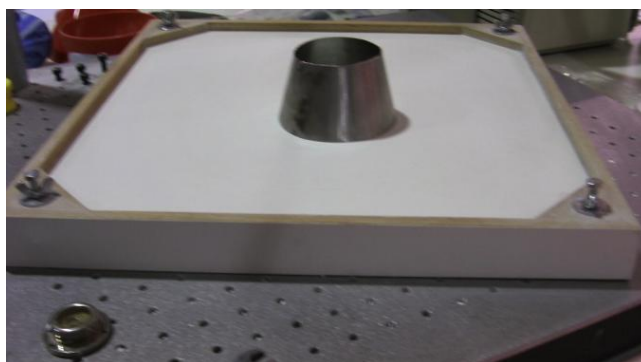


Figura 22: Determinação do Índice de Fluidez com o ensaio do cone: a) SFRC no estado pasta; b) vazamento da pasta para o molde com forma tronco-cônica; e c) exemplo de uma pasta espalhada na mesa nivelada⁽¹⁰⁵⁾.

O tronco-cone (ou cone truncado) utilizado (figura 23) apresenta: diâmetro inferior de 100 mm (D_i), diâmetro superior (D_{Sup}) de 70 mm, altura (h_{Cone}) de 60 mm e capacidade total de 344 cm³.



a)



b)

Figura 23: Pormenores do recipiente utilizado nos ensaios de fluidez: a) representação esquemática do recipiente troco-cônico⁽²⁾; b) recipiente troco-cônico utilizado nos ensaios de IF na mesa nivelada.

A prática industrial indica que se o diâmetro inicial do cone for 100 mm (base), um espalhamento de pelo menos 150 mm, após 30 segundos, permite a colocação em obra sem vibração e um espalhamento de 200 mm permite a colocação por meio de bombeamento. No entanto valores > 200mm podem significar risco de segregação⁽³⁾. Neste trabalho obtiveram-se alguns diâmetros de espalhamento ≥ 200 mm, mas em nenhum dos casos foi verificada a segregação nas pastas executadas.

$$IF = \frac{(D_{Esp} - D_i)}{D_i} \times 100 \quad (26)$$

Verificação da fluidez do SFRC em função da reologia do material

Neste estudo realizaram-se ensaios reológicos ao SFRC, no estado fresco de modo a verificar os resultados obtidos aquando da determinação do índice de fluidez das pastas determinada segundo as especificações da norma *ASTM C230*, adaptada para betões refractários. Na verdade, após validação dos resultados experimentais segundo a metodologia de superfícies ternárias, verificou-se que o F “test” não verifica (F “value” não é superior ao F “test”), mas a ordem de grandeza é a mesma. Por essa razão e também com o intuito de confirmar os resultados obtidos procedeu-se a ensaios reológicos que também nos indicam a fluidibilidade das pastas frescas do SFRC analisado.

O processamento e aplicação de um SFRC realiza-se no estado fluido (pasta). Os factores que influenciam o comportamento reológico são vários⁽¹⁰⁰⁾, como por exemplo: o atrito interno das partículas, a quantidade de água livre (que são dependentes da tensão superficial e da dispersão das partículas), a distribuição granulométrica, a concentração de sólidos, a natureza das matérias primas, actuação de aditivos químicos ((dispersantes, surfactantes (agente de actividade superficial)), modificadores de viscosidade⁽¹³⁶⁾), a viscosidade e a tensão de escoamento, entre outros factores que têm sido investigados nas últimas décadas. O comportamento reológico de um material é usualmente descrito através da relação existente entre a tensão aplicada (τ) e a respectiva deformação (γ)^(31,126,137).

Visto que macroscopicamente o betão (enquanto pasta) flui como um fluido, a aplicação dos conceitos da reologia é adequada, no estudo do seu comportamento, no estado fresco⁽¹⁰⁹⁾.

O comportamento reológico do betão fresco pode ser descrito como o de uma suspensão de partículas, apesar de bastante complexa, uma vez que possui uma granulometria extensa de partículas e apresenta propriedades que variam com o tempo devido às reacções químicas. O “ponto de viragem” (quando a mistura de pós húmidos passa a pasta) é atingido quando os sistemas atingem uma certa distribuição de unidades móveis (partículas e ou aglomerados), a qual leva ao surgimento de pontes líquidas de ligação. Provocando um drástico aumento na resistência ao corte⁽¹³⁸⁾. Quanto maior a área superficial destas unidades, mais pontes são formadas, elevando os esforços necessários para a mistura dos ingredientes, e aumenta o atrito entre as partículas. A manutenção da tensão de corte e a actuação dos dispersantes, rompe esta estrutura, causando o desaparecimento das pontes (a água é libertada para aumentar a distância entre as partículas) e a instantânea redução da resistência ao corte. É a partir deste momento que os betões passam a manifestar a sua natureza reológica comportando-se como fluidos⁽¹³⁸⁾.

Os fluidos, ao contrário dos sólidos, deformam-se continuamente até se confrontarem com alguma barreira física que impeça o escoamento, devido à ausência de ligações primárias entre as moléculas (ou átomos) que os compõem. Assim, neste caso, a caracterização

reológica dos fluidos envolve a determinação, não da deformação absoluta, mas da taxa de deformação do material com o tempo ($\dot{\gamma}$)^(31,126,137).

A relação entre a tensão (τ) e taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) foi estudada por *Newton*. Onde verificou que há uma proporcionalidade entre a variação da tensão de corte ($\dot{\gamma}$) e a tensão externa aplicada (tensão de corte, τ). A constante de proporcionalidade entre estas duas variáveis é conhecida como viscosidade do fluido (η), conforme descrito pela equação 27:

$$\tau = \frac{F}{a} = \eta \frac{dv}{dx} = \eta \dot{\gamma} \quad (27)$$

Os fluidos que obedecem à equação 27 são denominados de fluidos newtonianos, figura 24 (e.g. suspensões diluídas e a maior parte dos líquidos puros). Os fluidos podem apresentar, além do comportamento newtoniano, outros comportamentos básicos (independentes do tempo): a pseudoplasticidade ou dilatância. Variações nos referidos comportamentos originam fluidos que requerem uma tensão mínima de corte para iniciar o escoamento, por exemplo: o fluido de Bingham⁽¹²⁶⁾.

As matrizes dilatantes resultam em betões dilatantes e matrizes pseudoplásticas geram betões com igual propriedade⁽³¹⁾. Partículas ultrafinas, por apresentarem tendência significativa ao comportamento pseudoplástico e ou tixotrópico, quando adicionadas a suspensões que apresentam dilatância, actuam no sentido de minimiza-la.

A adição de partículas ultrafinas aumenta a extensão granulométrica da matriz, o que também favorece a redução na dilatância. Partículas ultrafinas adicionadas à matriz preenchem os vazios existentes entre partículas maiores, deslocando a água, que passa a actuar efectivamente como “lubrificante” da movimentação das partículas.

Quando existe uma eficiente quebra dos aglomerados influenciámos positivamente o comportamento reológico das suspensões. A dissipação de energia na presença de água é minimizada pela redução do movimento das partículas. Este fenómeno faz com que se obtenham suspensões de baixa viscosidade^(122,123).

O comportamento reológico do betão no estado fresco é caracterizado através da “tensão de cedência” e “viscosidade plástica” definidas geralmente de acordo com um modelo simplificado de Bingham, isto é, o betão no estado fresco comporta-se como um fluido plástico ou binghamiano⁽¹³⁹⁾, figura 24. Segundo este modelo, inicialmente, é necessário aplicar uma dada tensão de corte para se iniciar o movimento (τ_0 - tensão de cedência), seguido pelo aumento da tensão de corte em resposta a uma velocidade de corte crescente⁽¹⁴⁰⁾. O declive da recta corresponde à viscosidade plástica (μ_{pl} , em Pa.s).

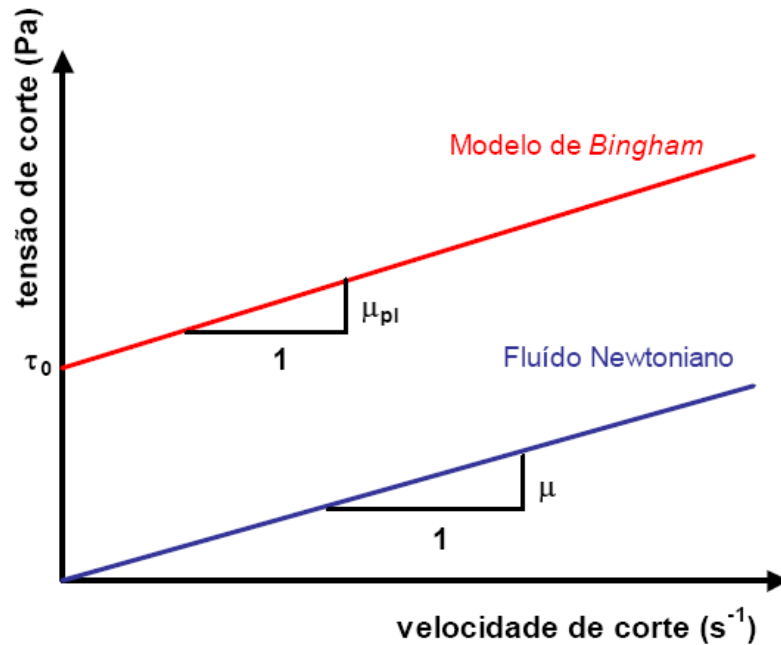


Figura 24: Representação do modelo reológico de Bingham e de um fluido Newtoniano⁽²⁸⁾.

No presente estudo, e de forma a realizar a validação e comparação do comportamento reológico das misturas obtidas pelo método estatístico, optou-se por preparar três misturas com módulos de distribuição granulométrica do agregado (q) diferentes, tabela 8. Os resultados obtidos foram comparados com o comportamento reológico das misturas: M42,5A57,5; M45A55; M47,5A52,5 (tabela 5). A composição granulométrica da matriz foi mantida constante.

Tabela 8: Composição das misturas (% peso) preparadas em função do (q)

Misturas	Classes granulométricas (% peso)					
	Matriz			Agregado [mm]		
	AR	-500 mesh	-230 Mesh	[1,0-3,0]	[0,5-1,0]	[0,2-0,6]
$q = 0,2161$	28,5	9,5	9,5	33,13	4,25	15,13
$q = 0,2990$	28,5	9,5	9,5	35,0	13,25	4,25
$q = 0,3731$	28,5	9,5	9,5	15,0	36,5	1,0

O equipamento utilizado, na avaliação do comportamento reológico das misturas foi um reômetro de argamassas, marca Viskomat NT. Este equipamento está munido de um recipiente cilíndrico para onde a amostra é vazada sendo possível programá-lo para diferentes velocidades, tempo e “torque”. Os dados sobre a mistura são registados e enviados para um computador com “software” apropriado, figura 25.

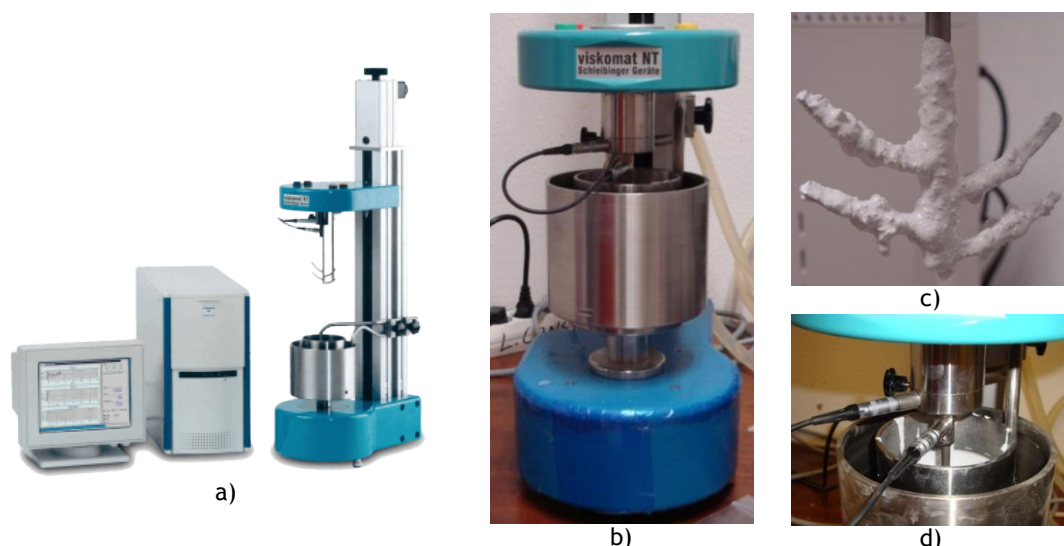


Figura 25: Pormenores do reômetro utilizado: a) vista geral de um Viskomat NT; b) copo do viscosímetro utilizado; c) pá utilizada própria para pastas; d) copo provido com a pá e com uma das pastas, em posição de ensaio.

Foram programados no software, dois tipos de perfis: perfil em patamar e perfil em escada (rampa). O perfil “Patamar” foi programado para: 1 hora em velocidade constante (100 rpm) com paragem de dois em dois minutos. A cada 2 minutos a velocidade é levada a zero, permanecendo durante 30 segundos e voltando novamente a 100 rpm. No perfil “Escada”: aumento da velocidade para sucessivos patamares (0, 20, 60, 100 e 120 rpm), permanecendo 2 minutos em cada patamar, e posterior regresso a zero⁽¹⁴¹⁾ pelo processo inverso permitindo a realização dum ensaio com 15 minutos.

Os resultados experimentais obtidos foram comparados com os resultados do índice de fluidez⁽⁹⁸⁾.

Densidades de empacotamento da pasta

Na determinação da densidade de empacotamento da pasta, procedeu-se tal como no caso dos pós. No entanto no recipiente tarado, em vez de colocar uma determinada quantidade de pós foi colocada uma determinada quantidade de pasta, sendo igualmente homogeneizada, no agitador de peneiras, durante 30 segundos, obtendo-se o volume final, sendo o valor numérico da (DE) calculado segundo a equação 24. Foram realizados três ensaios, tendo-se adoptado a média dos três resultados obtidos.

Tempo de presa do SFRC

Um bom betão refractário para poder ser aplicado deve apresentar uma adequada trabalhabilidade. Essa trabalhabilidade é determinada principalmente pela cinética de

hidratação do ligante hidráulico. O cimento de aluminato de cálcio é um dos ligantes mais utilizados em aplicações refractárias devido à sua disponibilidade e devido ao baixo custo e a capacidade inerente de atribuir alta resistência mecânica aos betões⁽¹³⁸⁾.

Na literatura tem-se verificado que o processo de gelificação/hidratação do cimento de aluminato de cálcio em meio aquoso é influenciado pelos aditivos dispersantes. *Pardo*⁽¹³⁸⁾ refere que a presa inicial do betão ocorre devido a aglomeração das partículas induzida pela formação de um produto coloidal amorfo (gel). Dessa forma, as partículas permanecem interconectadas pelo “gel” que fortalece a ligação entre as partículas e forma a estrutura rígida.

Um SFRC sem cimento apresenta um comportamento diferente do dos betões cimentícios, face ao endurecimento. Argamassas com cimento apresentam um período inicial designado por período *dormente* ou de *indução*: após a amassadura de água e cimento, a fluidez ou consistência da pasta mantém-se relativamente constante e embora se verifique uma perda gradual de fluidez, é possível recuperá-la se se reamassar. Em geral 2 a 4 horas depois da amassadura a mistura começa a ganhar rigidez muito mais rapidamente e considera-se que se atingiu o *início de presa*. No entanto, a resistência é ainda reduzida e o endurecimento só começa após o *fim de presa* que ocorre horas depois. O endurecimento é muito rápido nos 2 a 3 dias seguintes e, posteriormente a resistência continua a aumentar mas a uma taxa cada vez menor, durante semanas e meses⁽¹⁴²⁾.

Nesta fase do trabalho experimental, a melhor composição era M47,5A52,5_9 (tabela 6), sem cimento. Como não existia uma estimativa para o tempo de secagem do SFRC, neste trabalho optou-se por avaliar o fenómeno de início e fim de presa do SFRC. No entanto, como não foram encontradas informações para um material similar à mistura M47,5A52,5_9 (tabela 6), foi necessário preparar um SFRC, com 1% das partículas finas da classe de alumina reactiva substituída por 1% de cimento (aluminato de cálcio (CA-25C)), mistura M47,5A52,5_9C1 (tabela 7).

As pastas executadas foram vazadas (sem recurso a vibração) para vários moldes tronco-cónicos com dimensões definidas pelo ensaio de VICAT (NP EN 196-3), figura 26. Como não existe uma norma específica para a determinação do tempo de presa em pastas refractárias sem cimento, adaptou-se a referida norma, figura 27⁽¹⁴³⁾.

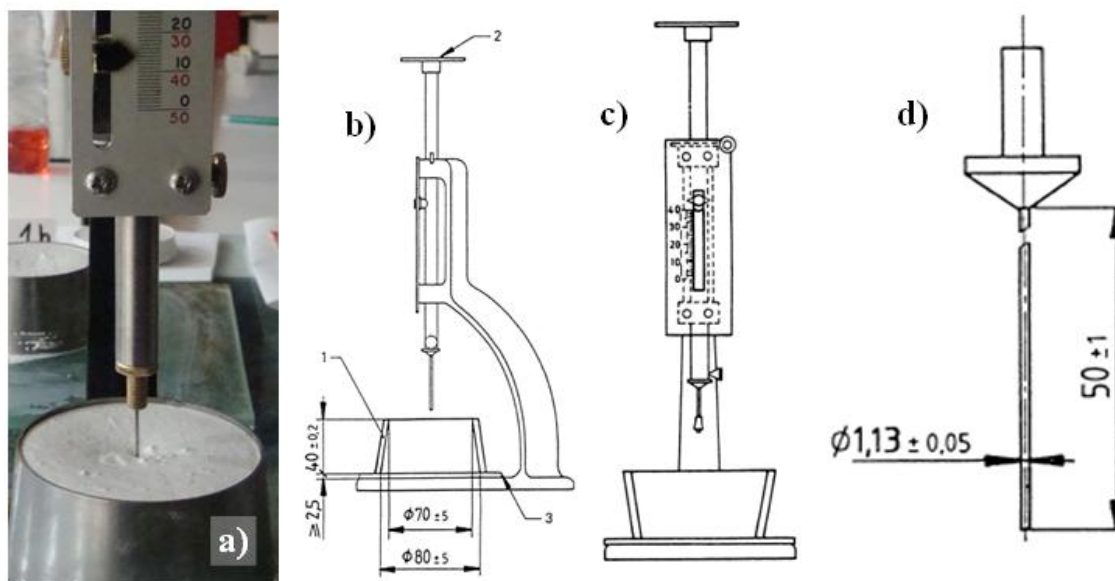


Figura 26: Aparelho de VICAT (EN 196:3:1994): a) pormenor da penetração da agulha; b) vista lateral do equipamento; c) visão frontal do equipamento para determinar o fim da presa (molde invertido); d) agulha (medidas em [mm]).



a)



b)

Figura 27: Metodologia da norma NP EN 196-3 adaptada: a) passos 1 a 5; b) passos 6 a 8.

Propriedades do Material Consolidado “Verde”

As pastas frescas resultantes do procedimento de mistura foram vazadas para moldes metálicos com as dimensões: 25 x 25 x 150 mm³ (sem recurso a vibração) e deixadas em repouso (à temperatura ambiente) no laboratório (figura 28 a)), num período de 24 horas. Após a consolidação, os corpos de prova foram desmoldados e secos na estufa Carbolite a 110°C durante 24 horas. A estufa utilizada possui um controlador de temperatura Eurotherm, volume útil de 750 x 600 x 500 mm³ e permite a programação de temperaturas até 300°C, figura 29.

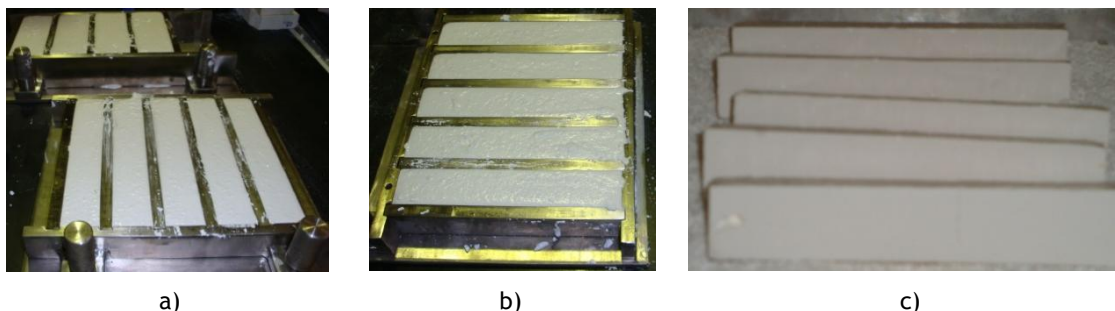


Figura 28: Material consolidado verde: a) moldes metálicos preenchidos com a pasta; b) corpos de prova em repouso; c) corpos de prova consolidados “verdes”, após secagem na estufa.



Figura 29: Pormenores da estufa: a) Estufa de secagem Carbolite; b) o interior da estufa com alguns corpos de prova, no final da secagem.

Propriedades Mecânicas

Módulo de Ruptura

Um MR deve ser capaz de suportar a carga que lhe é imposta, seja pela própria estrutura (contrações, dilatações) em que está inserido, seja pela carga propriamente dita do forno, e

ainda de resistir ao ataque químico de escórias ou fundentes a que porventura venha a ser exposto⁽³⁾.

As propriedades mecânicas dos MR, principalmente as relacionadas com a resistência mecânica, são as mais críticas, pois se um refractário colapsa prematuramente, num sentido estrutural, deixa de ser capaz de desempenhar as funções para as quais terá sido desenvolvido. A principal solicitação mecânica dos revestimentos refractários é à compressão. Além da compressão, os revestimentos dos fornos são também solicitados à tracção e à flexão (e.g. abóbadas e grades de alvenaria) e ao impacto⁽³⁾.

Na aplicação do refractário, as propriedades mecânicas adquiriram uma importância significativa na concepção e dimensionamento de revestimentos refractários de equipamentos metalúrgicos e outras estruturas refractárias para fins não metalúrgicos. As propriedades mecânicas passaram a ser determinadas com técnicas muito sofisticadas que acompanham os desenvolvimentos químicos e microestruturais do refractário. Desta forma foi possível obter-se betões refractários com um desempenho equivalente, ou até superior, ao dos tijolos sinterizados correspondentes⁽³⁾.

Quando se pensa em realizar um ensaio de resistência mecânica, a primeira propriedade com que nos deparamos é o módulo elástico e a última são os parâmetros de fractura⁽³⁾. Neste caso optou-se por determinar o módulo de ruptura (MoR) à temperatura ambiente, pois permite avaliar a resistência mecânica de um material, determinando as suas limitações para aplicações estruturais⁽²⁾.

Os corpos de prova consolidados “verdes” foram sujeitos a ensaios de flexão em três pontos, de acordo com as especificações da norma ASTM C-133-97 (2003), na máquina de ensaios Zwick, modelo 1435, com célula de carga progressiva até 5kN, raio dos apoios $r=5\text{mm}$ e raio do indentador de 10 mm (figura 30). A resistência mecânica (MoR, [MPa]) obtém-se pela equação 28, onde P [N] é a carga aplicada, L [mm] a distância entre apoios, b [mm] a largura do corpo de prova e d [mm] a espessura. A distância entre apoios (vão) (L) geralmente utilizada foi de 130 mm mas também foi utilizada a distância de 110 mm. Na aplicação da equação 28 teve-se o cuidado de introduzir o vão respectivo a cada ensaio realizado. Foram consideradas as médias dos resultados nos ensaios de pelo menos cinco corpos de prova, em cada caso.

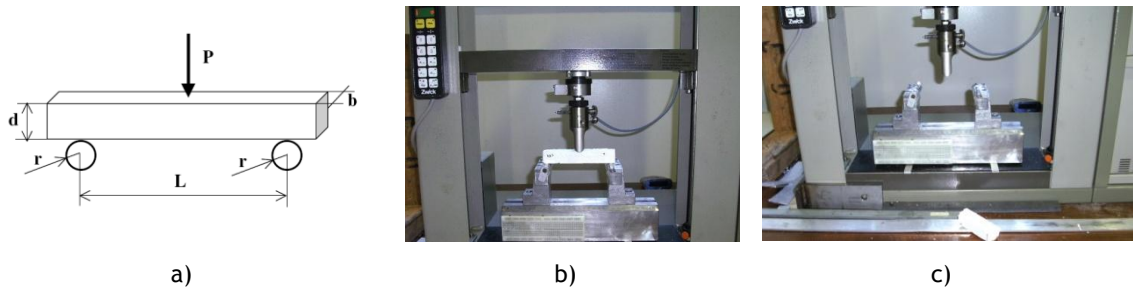


Figura 30: Ensaio de flexão em 3 pontos: a) esquema do ensaio de flexão em 3 pontos para a determinação do MoR; b) corpo de prova em posição de ensaio; c) corpo de prova fracturado após ensaio.

$$MoR = \frac{3 P L}{2 b d^2} \quad (28)$$

Propriedades Físicas

Retracção linear

Espera-se que um MR seja capaz de suportar gradientes de temperatura elevados entre a face quente e face fria, de ser aquecido até (ou arrefecido desde) a temperatura de serviço sem fissurar ou lascrar, e de ser mantido a essa temperatura sem contrair ou expandir indevidamente. Mas os MR tendem a contrair ou expandir quando submetidos à temperatura de serviço não só devido ao comportamento físico normal de qualquer material (expansão térmica reversível), mas também por causa de inversões cristalográficas, reacções físico-químicas, sinterização e outros fenómenos que ocorrem durante a operação a temperaturas elevadas⁽³⁾.

Quaisquer variações de volume são prejudiciais à resistência dos refractários em serviço. Os refractários argilosos, os de alumina, os magnésíticos, cromomagnésíticos, e os forsterísticos contraem em serviço; já os de sílica expandem quando aquecidos devido às inversões cristalográficas da sílica. Refractários suspensos como os que se usam na construção de abóbadas não devem contrair. Refractários que expandem não são adequados para a maioria das aplicações, a elevadas temperaturas, pois geram tensões térmicas que causam a deformação do revestimento provocando risco de explosão do material⁽³⁾.

A estabilidade volumétrica costuma ser avaliada por medidas de retracção linear. A retracção linear para cada corpo de prova executado foi avaliada de acordo com a norma ASTM C-113 e os valores numéricos relativos foram obtidos pela equação 29:

$$RL = \left| \frac{(\text{Comprimento}_{final} - \text{Comprimento}_{inicial})}{\text{Comprimento}_{inicial}} \right| \times 100 \quad (29)$$

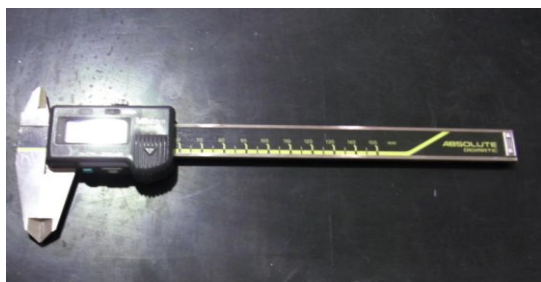
O comprimento final foi medido nos corpos de prova após sofrerem o processo de sinterização e o comprimento inicial, após os corpos de prova terem sido desmoldados dos moldes e terem ficado 24h ao ar ambiente do laboratório e submetidos a secagem na estufa a 110°C durante 24h. Para cada mistura analisada foi considerada a média da alteração linear na direcção axial de pelo menos cinco provetes. Os resultados obtidos podem ser consultados na secção dos resultados (tabelas 10 e 12).

Perda de massa

A perda de massa para cada corpo de prova executado foi avaliada, de forma semelhante à avaliação da retracção linear, sendo os valores numéricos relativos dessa perda obtidos pela equação 30:

$$PM = \left| \frac{(Massa_{final} - Massa_{inicial})}{Massa_{inicial}} \right| \times 100 \quad (30)$$

Na figura 31 apresentam-se os equipamentos utilizados para a medição da retracção linear e perda de massa.



a)



b)

Figura 31: medições aos corpos de prova: a) paquímetro “Absolute”, resolução de 0,05 mm, utilizado na medição da retracção linear; b) corpos de prova em pesagem, após sinterização.

Porosidade

Após o estabelecimento da presa, no início do endurecimento, a influência da densidade de empacotamento sobre a porosidade prevalece, enquanto o efeito do grau de hidratação é secundário. Posteriormente, tanto a densidade de empacotamento quanto o grau de hidratação influenciam a porosidade simultaneamente. Assim, do ponto de vista da porosidade, as influências da densidade de empacotamento e do grau de hidratação devem ser consideradas cooperativamente, indicando que uma distribuição granulométrica mais ampla é mais vantajosa para se obter misturas com menores porosidades⁽¹⁴⁴⁾.

A estrutura de um refractário é determinada pela massa específica, porosidade, densidade aparente, área superficial dos poros, a sua distribuição e tamanhos, e se são ou não comunicantes. A porosidade dos refractários determina outras propriedades como, por exemplo, a resistência mecânica, à corrosão química e ao choque térmico. Juntamente com a resistência mecânica, a porosidade é frequentemente usada como parâmetro de controlo de qualidade do processo de fabrico. À temperatura ambiente, a porosidade e a resistência mecânica estão intimamente ligadas (aumento da porosidade normalmente implica diminuição da resistência)⁽³⁾. De um modo semelhante, porosidades mais altas geralmente traduzem-se em menor resistência à corrosão. Porém, o efeito sobre a resistência ao choque térmico costuma ser oposto.

A porosidade depende em grande parte do método de fabrico, especialmente dos processos de moagem e de selecção de fracções granulométricas. Os poros presentes num material refractário podem também ser o resultado da adição de materiais como serradura de madeira, cortiça ou outros combustíveis sólidos, de produtos voláteis como a naftalina, ou que libertem gás (H_2) por reacção química, ou da utilização de agentes tensoactivos, produtores de espuma, como os detergentes⁽³⁾, mas neste caso nenhum destes materiais foi adicionado à mistura em análise.

O número, tamanho e forma dos poros, varia consideravelmente nos refractários. A porosidade de um refractário isolante pode atingir 80%, enquanto que num refractário argiloso comum é de 15-28%, e num electrofundido é virtualmente nula. O tamanho dos poros varia entre valores baixos (fracções de milímetros) a muito baixos (décimos de Angstrom) e a distribuição dos poros é geralmente irregular, encontrando-se os poros grandes entre os grãos e o cimento (quando existe na mistura) e os poros muito finos no interior dos próprios grãos. Em refractários, usam-se os mesmos métodos padronizados de determinação dos valores da porosidade aberta (contínua e comunicante) e da porosidade total (aberta e fechada)⁽³⁾.

A porosidade interna das partículas é outro factor que dificulta a obtenção de empacotamentos densos. As partículas podem ser:

- Totalmente densas (isentas de poros)
- Com porosidade interna fechada;
- Com porosidade aberta (partícula com poros abertos).

Para se obter um empacotamento de máxima densidade para uma dada distribuição granulométrica, é necessário que se utilizem partículas densas. A existência de partículas com poros abertos afecta as condições de processamento, porque possuem uma maior

capacidade de absorção das fases líquidas através dos seus poros. Por serem porosas também originam misturas com menores densidades de empacotamento⁽³¹⁾.

De modo a analisar a porosidade do SFRC neste trabalho, aproveitaram-se as metades resultantes dos corpos de prova sinterizados fracturados nos ensaios de flexão em três pontos e determinou-se a densidade aparente ((DA), “apparent density (AD)”), a densidade do corpo ((DC), “bulk density (BD)”), a absorção de água ((AA), “water absorption (WA)”) e a porosidade aparente ((PA), “apparent porosity (AP)”), através da medida da massa de cada corpo de prova no estado: seco (W_1), imerso (W_2) e saturado (W_3). Nas pesagens utilizou-se uma balança Oertling com capacidade até 200g e resolução máxima de 0,0001g. Neste procedimento seguiu-se a norma *ASTM C-20* e os resultados considerados foram a média dos resultados obtidos no ensaio de pelo menos cinco amostras, para cada tipo de mistura conformada^(2,108), figura 32.

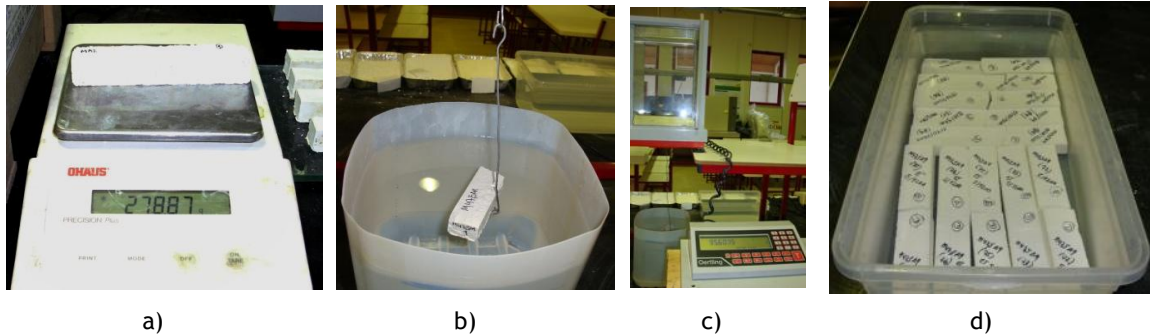


Figura 32: Determinação da massa dos corpos de prova: a) a seco; b) e c) massa do corpo de prova imerso; d) corpo de prova saturado (72 horas em água)⁽¹⁴⁵⁾.

Densidade aparente

O valor numérico da densidade aparente (DA) foi determinado através da equação 31, na qual se divide o peso a seco (W_1) pela diferença entre o peso a seco e o peso imerso (retirando a porosidade aberta). Esta medida inclui o volume do material refractário e o dos poros fechados.

$$DA = \frac{W_1}{(W_1 - W_2)} \quad (31)$$

Bulk density

O valor numérico da “bulk density (BD)” foi determinado através da equação 32, na qual se efectua o quociente entre o peso a seco e a diferença entre o peso saturado e o peso imerso. Esta medida considera o volume do material refractário, com todos os poros fechados e abertos.

$$BD = \frac{W_1}{(W_3 - W_2)} \quad (32)$$

Absorção de Água

O valor numérico da absorção de água (AA) foi determinado através da equação 33, na qual se efectua o quociente entre a diferença do peso saturado e a seco, e o peso a seco da amostra. Esta medida representa a massa de água absorvida pelos poros abertos (e todos os interstícios abertos) de um material refractário, expressa em percentagem da massa do material a seco.

$$AA = \frac{(W_3 - W_1)}{W_1} \times 100 \quad (33)$$

Porosidade aparente

O valor numérico da porosidade aparente (PA) foi determinado através da equação 34, na qual se efectua o quociente entre a diferença entre o peso saturado e a seco e a diferença entre o peso saturado e imerso. Esta medida representa o volume de poros abertos expresso em percentagem do volume total do corpo. Um revestimento refractário, denso, pode apresentar uma porosidade aparente na ordem de 5 até 30%^(2,106).

$$PA = AA \times BD = \frac{(W_3 - W_1)}{(W_3 - W_2)} \times 100 \quad (34)$$

Propriedades do Material Sinterizado

Geralmente a resistência mecânica é considerada como a propriedade mais importante de um betão. Esta propriedade dá uma ideia geral da qualidade do betão, uma vez que está directamente relacionada com a estrutura da pasta⁽¹⁴⁶⁾. De uma forma geral, a resistência mecânica de um betão pode ser considerada como o resultado da resistência da pasta, da aderência entre a matriz e o agregado e da resistência intrínseca das partículas de agregado⁽¹⁴⁶⁾. Além disso, existe uma relação fundamental inversa entre a porosidade e a resistência desses materiais⁽¹⁴⁷⁾.

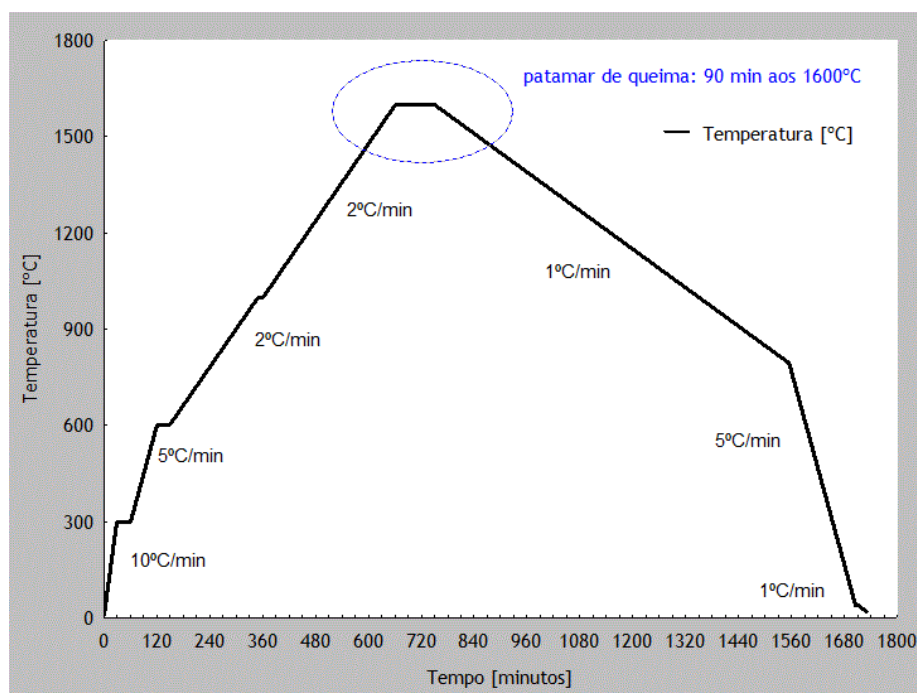
Conforme se resume na figura 33, a maioria dos corpos de prova resultantes das misturas realizadas e após o processo de secagem em estufa foram colocados numa mufla (figura 35 a)), marca Termolab com controlador Eurotherm, de volume útil 200 x 200 x 300 mm³. Neste equipamento os corpos de prova sofreram o processo de queima (sinterização), respeitando as especificações da Norma ASTM C865-02.



Figura 33: Resumo sucinto das etapas desde a desmoldagem dos corpos de prova até a determinação da resistência mecânica.

A mufla permite atingir a temperatura máxima de 1700°C e é possível programá-la com o auxílio do controlador de modo a incluir as taxas de aquecimento e de arrefecimento, o tempo de duração e patamares de temperatura. Neste caso, o ciclo de queima programado no controlador da mufla está representado, na figura 34⁽¹¹⁷⁾:

A adopção do referido ciclo de queima teve em consideração não só a norma mas também o facto das reacções de decomposição e de vaporização, ocorrerem abaixo de 1000°C, e também o facto de a matéria-prima ser apenas alumina (zero teor de cimento, na maioria dos casos). Onde os esqueletos dos hidróxidos orgânicos e inorgânicos se desfazem entre 500 e 700°C, os eventuais nitratos e carbonatos estabelecem ligações entre 1000 e 1100°C⁽¹⁰⁶⁾.



Aquecimento

Arrefecimento

10°C/min da temperatura ambiente até 300°C (patamar de 30 min), 5°C/min dos 300°C até os 600°C (patamar de 30 min), 2°C/min dos 600°C até os 1000°C (patamar de 10 min), 2°C/min dos 1000°C até os 1600°C (patamar de 90 minutos/patamar de sinterização).

1°C/min de 1600°C até 800°C (patamar de 5 min), 5°C/min dos 800°C até 40°C (patamar de 5 min), 1°C/min dos 40°C até a temperatura ambiente.

Figura 34: Ciclo de sinterização adotado.



a)



b)



c)



d)

Figura 35: Processo de sinterização: a) mufla utilizada; b) corpos de prova dispostos na região central da câmara (permitindo a circulação das correntes convectivas); c) corpos de prova durante a queima; d) corpos de prova sinterizados⁽¹⁰⁵⁾.

Módulo de Ruptura do corpo de prova sinterizado

Após o processo de sinterização, os corpos de prova já sinterizados, foram sujeitos a ensaios de flexão em três pontos para a determinação do módulo de ruptura (MoR, à temperatura

ambiente), procedendo-se da mesma forma como no caso dos corpos de prova consolidados “verdes”, ver figura 30 e equação 28.

Propriedades do Material Sinterizado em Elevadas Temperaturas

Resistência ao choque térmico

Um refractário pode não resistir ao choque térmico (variações bruscas de temperatura) devido a uma ou várias causas, todas elas mecanismos indutores de tensões, nomeadamente: (1) gradientes de temperaturas abruptos através da espessura do revestimento; (2) diferenças nos coeficientes de expansão térmica entre camadas do revestimento, originadas pelas condições de serviço (e.g. temperatura de serviço superior à temperatura de fabrico), alterações de estrutura causadas por ataque de escórias ou permeabilidade a gases e (3) compressão no revestimento devido a variações permanentes de volume⁽³⁾.

A resistência ao choque térmico pode ser avaliada em função da medição da: capacidade que o material refractário tem em acumular ou conduzir calor, associada à sua resistência à fractura e através da avaliação do coeficiente de expansão térmica. Um material para ser considerado *resistente ao choque térmico* deve ser capaz de manter a sua forma original sem fender, abrir ou lascar, quando sujeito a variações bruscas de temperatura.

Resistência à fractura e resistência ao choque térmico

Alguns autores^(3,158) consideram que apenas a fractura devida a gradientes de temperatura e a correspondente expansão térmica reversível mede a verdadeira resistência ao choque térmico. A resistência à fractura de refractários é uma propriedade de “compromisso”, pois quando se pretende uma resistência à abrasão e à corrosão satisfatória é necessário que o refractário apresente alta resistência mecânica e elevada densidade, prejudicando a resistência ao choque térmico. Por esta razão nem sempre o refractário mais resistente é o melhor ao choque térmico.

O processo de fractura em refractários envolve a formação e a propagação de microfissuras. O estudo de propagação de fissuras em refractários, foi iniciado pelos estudos de Nakayama (1964). Neste estudo analisa-se primeiro a formação da fissura e depois a respectiva propagação⁽³⁾.

A propagação de fissuras em refractários pode ser de dois tipos: microextensão gradual sob a acção de cargas aplicadas ou durante os testes de resistência, conhecida por propagação estável de fissuras ou fadiga, e o seu crescimento macroscópico conducente a fractura ou

dano de choque térmico (propagação catastrófica). Quando os refractários são submetidos a tensões (mecânicas, térmicas ou termomecânicas), as fissuras intrínsecas que estão sempre presentes aumentam de comprimento ou propagam-se. Esta propagação é cumulativa e ocorre até o comprimento da fissura se tornar crítico para propagação catastrófica⁽³⁾.

Os trabalhos de *Adams et al.*(1981) mostraram que os refractários são mais resistentes à propagação de fissuras longas do que à de fissuras curtas. As fissuras longas sofrem muito mais interacção com os grãos densos do agregado o que melhora a resistência da estrutura à sua propagação⁽³⁾.

Na última década do século XX a propagação de fissuras em refractários entrou num período de exploração ainda mais intenso, ao fazer-se o acompanhamento instantâneo da dissipação de energia durante a propagação. Como resultado, descobriu-se que a resistência à propagação de fissuras de muitos refractários de facto aumenta à medida que essas fissuras ficam mais longas⁽³⁾.

Existe sempre um gradiente de temperatura através da espessura do refractário e, invariavelmente geram-se tensões de compressão durante o aquecimento porque as variações de dimensões não são permitidas quando o material tenta dilatar, e geram-se tensões de tracção durante o arrefecimento pela razão oposta. Se estas tensões excedem a resistência à compressão e à tracção do refractário, este fissura⁽³⁾.

Em laboratório uma das formas (depende da norma adoptada) para determinar a resistência ao choque térmico de refractários é: aquece-se a amostra num forno de laboratório a uma dada temperatura, retira-se quente do forno e larga-se a mesma em água ou em sítio apropriado (à temperatura ambiente) e em seguida a mesma amostra é colocada no forno e novamente submetida a este procedimento. O número de vezes que a amostra suportar estes ciclos de temperatura sem lascar/fracturar exprime a sua resistência ao choque térmico.

Neste trabalho, a avaliação da resistência ao choque térmico do SFRC foi determinada de acordo com as especificações da Norma *ASTM C1171*. Para tal foram executados corpos de prova sinterizados resultantes da mistura optimizada sem cimento e com cimento. Em ambos os casos foram realizados ensaios para avaliar o módulo de ruptura à temperatura ambiente dos corpos de prova submetidos a diferentes ciclos térmicos:

- 5 e 15 ciclos a 800 °C;
- 5 e 15 ciclos a 1000°C;
- 5 e 15 ciclos a 1200°C.

O valor da resistência mecânica (MoR, antes e após cada ciclo térmico) foi obtido usando a equação 28.

Constante elástica ou módulo de elasticidade dinâmico

De acordo com a literatura^(147,148), o módulo de elasticidade dinâmico é indicado como sendo superior ao módulo de elasticidade estático e rondando os 20%, 30 % e 40% para betões de alta, média e baixa resistência, respectivamente.

A determinação do módulo de elasticidade dinâmico (E_{dyn}) [MN/m^2], neste trabalho foi efectuada de acordo com as especificações da *Norma BS 1881-203:1986*. O E_{dyn} pode ser obtido em função da densidade do material ρ [kg/m^3], da velocidade de propagação do pulso ultra-sónico V [km/s] que percorre o meio sólido⁽¹⁴⁵⁾ e pelo coeficiente de Poisson ν , equação 35^(149,150):

$$E_{dyn} = \rho \times V^2 \times \frac{(1 + \nu) \times (1 - 2\nu)}{(1 - \nu)} \quad (35)$$

A equação 35 pode ainda ser simplificada, para o caso do material analisado ser obtido em meio laboratorial. Desta forma o quociente E_{dyn}/ρ pode ser obtido em função da ressonância longitudinal (BS 1881-5), sendo assim o E_{dyn} passa a ser calculado pela equação 36, onde: n [Hz] é a frequência ressonante do transdutor e L [m] o comprimento do corpo de prova.

$$E_{dyn} = (4 \times n^2 \times L^2 \times 10^{-6}) \times \rho \quad (36)$$

O valor utilizado na equação 36 para a densidade do corpo foi a “bulk density” (BD, ASTM C-20), obtida em função da equação 32, após 72 horas de saturação. Note-se que os corpos de prova que foram colocados em água e considerados para este cálculo foram as metades dos provetes resultantes dos ensaios de flexão em 3 pontos, após os ciclos de choque térmico (material danificado).

Velocidade sónica

Para avaliar o dano que um material sofre, em condições severas (elevadas temperaturas), podem ser utilizados dois tipos de ensaios não destrutivos: medição da velocidade em função de pulsos ultrasónicos e a análise de imagens de alta resolução⁽¹⁵¹⁾ do material antes e após a degradação.

Os fornos (por operarem a elevadas temperaturas) necessitam de recobrimentos refractários. Os painéis refractários que os recobrem sofrem mudanças drásticas e rápidas nos gradientes de temperatura. Estas alterações propiciam a nucleação e crescimento de microfissuras

(“trincas”) por um fenómeno que é geralmente conhecido como choque térmico. O dano que o material sofre, com o tempo, deteriora os revestimentos refractários dos fornos o que, a longo prazo, exige a substituição parcial ou total do revestimento implicando perdas económicas significativas devido à perda de tempo e custos de produção do revestimento substituto⁽¹⁵¹⁾.

A resistência ao choque é uma propriedade eliminatória, na aplicação de refractários, em várias áreas^(152,153). E quando o material não suporta o choque térmico fica danificado (nucleação de fissuras ou expansão das existentes), o que implica perda de resistência mecânica. A formação de fissuras no material revela uma grande influência na velocidade ultra-sónica e o módulo de elasticidade do material. Se conseguirmos medir uma destas propriedades é possível com o valor numérico quantificar o dano que o material sofreu devido ao choque térmico⁽¹⁵¹⁾.

A determinação da velocidade ultra-sónica (“Ultrasonic Pulse Velocity Method (UPVT)”) e do módulo de elasticidade dinâmico em materiais refractários, foi publicada pela primeira vez nos anos 1950. Várias publicações referem o uso deste método (aplicação da UPVT) para caracterizar e monitorizar as propriedades dos materiais refractários de forma não destrutiva^(150,154).

A determinação da velocidade de propagação dos pulsos ultra sónicos (V), em corpos de prova seleccionados (do presente estudo) foi realizada de acordo com as especificações da Norma ASTM C597, antes e após os ciclos térmicos. A determinação de V foi realizada com o auxílio de um equipamento “TICO Proceq”. Com este equipamento é possível: testar o betão consolidado de forma não destrutiva, analisar a uniformidade do betão, averiguar a existência de cavidades, fissuras ou defeitos do material e medir o módulo de elasticidade de forma indirecta em função da Norma *BS 1881- part 203* (Norma equivalente a ASTM C597).

O equipamento está munido com 2 transdutores electro-acústicos circulares, colocados em contacto com as duas faces opostas de modo a que a onda (pulso) com frequência de 54 kHz percorra todo o corpo, figura 36, tem uma resolução de 0,1 μ s (“resolution”), o pulso apresenta uma voltagem de 1 kV (“voltage pulse”), taxa de pulsação de 3/s (“pulse rate”) e uma impedância de entrada de 1 $M\Omega$.

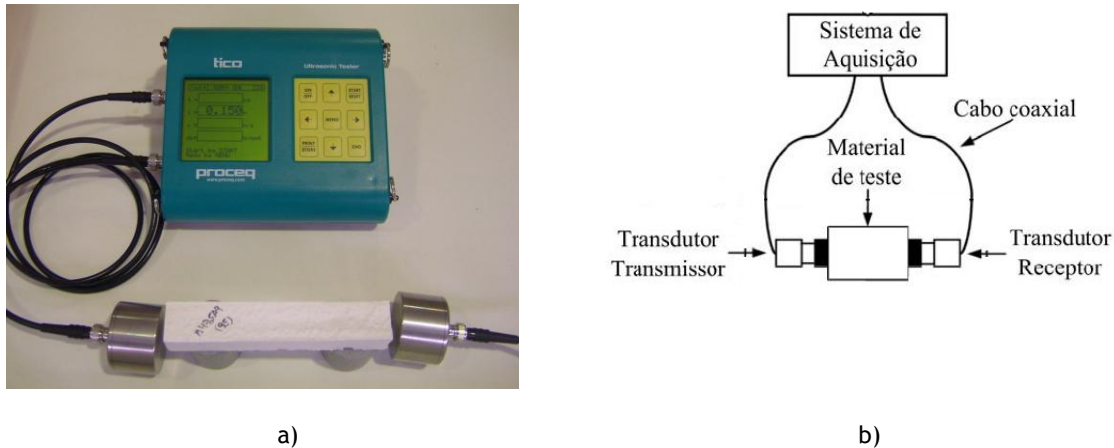


Figura 36: Equipamento utilizado na medição de V : a) imagem do equipamento “TICO Proceq” em funcionamento; b) esquema utilizado na leitura da velocidade de propagação sónica.

Um dos transdutores é o emissor e o outro, na face oposta (150 mm), é o receptor. O tempo que a onda demora a percorrer o corpo é determinado automaticamente e a velocidade de propagação sónica é dada pela equação 37, onde: V [m/s] é velocidade de propagação sónica, L [m] é distância entre os transdutores e T [s] é o tempo de propagação do pulso ultra-sónico.

$$V = \frac{L}{T} \quad (37)$$

A relação matemática para medir a degradação mecânica em função da velocidade ultra sónica pode ser encontrada em^(155,156,157). No entanto no presente trabalho, optou-se por avaliar de forma relativa, a perda de velocidade ultra sónica no material, antes e após, os ciclos térmicos em vez de realizar a medição (em valor absoluto) da degradação sofrida pelo SFRC sem cimento, quando submetido a ciclos de choque térmico.

Microestruturas

As propriedades dos materiais são em última análise determinadas pelas suas respectivas microestruturas, isto é, pelos seus defeitos e constituintes microestruturais. Imagens das microestruturas são de extrema importância na avaliação do nível do dano causado pelo choque térmico nas superfícies dos refractários e podem ser obtidas de várias formas: microscopia óptica (MO), microscopia electrónica de varrimento (MEV) e microscopia electrónica de transmissão (MET). Na microscopia óptica destaca-se a técnica de reflexão também conhecida como microscopia metalográfica (MM). Estas diferentes técnicas são complementares na grande maioria dos casos⁽¹⁵⁹⁾.

Os SFRC de alumina sem cimento apresentam características ímpares devido à sua composição. Apesar de serem totalmente constituídos por um só material, a alumina, a existência de duas “fases” distintas, uma dita matriz e outra o agregado, originam simultaneamente na superfície da amostra um comportamento diferente com consequências

na zona de interface. A elevada dureza das amostras bem como as possíveis diferenças significativas entre a dureza da matriz e do agregado que compõem o betão refractário obrigam a um procedimento de polimento longo e a um maior número de etapas intermédias^(31,159).

Para o presente trabalho, prepararam-se amostras do SFRC das misturas: M47,5A52,5_9 e M47,5A52,5_9C1 (figura 37), antes e após 15 ciclos de choque térmico de 1200°C (situação mais desfavorável), para observação ao microscópio metalográfico Leica MEF4M⁽¹⁶⁰⁾. Estas imagens (geralmente) permitem observar eventuais micro-poros, a distribuição, o tamanho e a forma do grão bem como a zona de interface entre a matriz e o agregado. Com este objectivo prepararam-se as amostras seguindo as seguintes etapas:

Secções com espessura de 10 mm foram cortadas numa máquina de corte de precisão Struers Accutom 5 utilizando um disco diamantado 352CA, com velocidade de corte de 3000 rpm, água de arrefecimento e um avanço de 0,15 mm/s;

As amostras foram depois sujeitas às etapas de polimento numa polideira com braço automático da *Struers* (modelo *RotoPol-21 - RotoForce-4*), recorrendo-se a três tipos de panos de polimento (6, 3 e 1µm). Posteriormente, as amostras foram submetidas a uma técnica de realce da microestrutura: ataque térmico de evaporação da fronteira de grão a 1450°C (90% da temperatura de sinterização inicial) durante 40 minutos.



Figura 37: Amostras do SFRC (M47,5A52,5_9C1) preparadas para ataque térmico.

Módulo de Ruptura do corpo de prova sinterizado a temperaturas elevadas (HMoR)

A resistência mecânica a elevadas temperaturas é uma propriedade que está directamente relacionada com a capacidade que o material refractário possui para sustentar cargas em condições de serviço⁽¹⁶¹⁾.

Após o processo de sinterização, corpos de prova sinterizados resultantes da mistura optimizada sem e com cimento foram sujeitos a ensaios de flexão em três pontos a

temperaturas elevadas de modo a determinar-se o módulo de ruptura a quente (HMoR). Neste tipo de ensaio procedeu-se de acordo com as especificações da Norma *ASTM C583-05*.

O equipamento utilizado foi um protótipo (“HMoR testing system Prototype”) executado pela empresa Termolab⁽¹⁶²⁾ de acordo com os requisitos da Norma *ASTM C583-05*. Este equipamento possui dois controladores, um para a temperatura e outro para a carga da marca Eurotherm, os quais permitem a programação de temperaturas até 1500°C e cargas até 7 kN. Acoplado ao equipamento existe um computador para a aquisição dos dados (“control and data acquisition”), figura 38.

De acordo com a Norma *ASTM C583-05* a taxa de aquecimento desde a temperatura ambiente até 950°C, não deve exceder 5,5°C/min e 1,8°C/min desde 950°C até a temperatura de ensaio. Neste caso analisou-se o HMoR para cinco temperaturas diferentes: 300°C, 600°C, 900°C, 1200°C e 1500°C. As taxas de aquecimentos adoptadas foram: 5°C/min desde a temperatura ambiente até 700°C, 3°C/min desde 700°C até 1000°C, 2°C/min desde 1000°C até 1200°C e 1°C/min desde os 1200 até 1500°C. Mantendo os corpos de prova testados durante 1 hora em todas as alterações na taxa de aquecimento e durante 3 horas (no mínimo) à temperatura de ensaio antes da aplicação da carga. A taxa da aplicação da carga adoptada foi de: $(778 \pm 77,8 \text{ N})/\text{min}$, isto é, $(79,4 \pm 7,9 \text{ Kg})/\text{min}$.



a)



b)

Figura 38: Protótipo para a determinação do HMoR: a) vista geral do equipamento; b) o interior do forno contendo: punção e mesa de apoio para a colocação dos corpos de prova e o termopar⁽¹¹⁷⁾.

O valor numérico para o HMoR, nos casos analisados foi determinado usando a equação 28.

Refractariedade sob carga

O tipo de requisitos técnicos, nomeadamente ao nível da temperatura máxima de ensaio necessária para a correcta caracterização do material em estudo (100% alumina), exige um equipamento adequado. Nesse sentido recorreu-se ao equipamento de sinterização assistida

existente no Laboratório de Microestrutura de Materiais, Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais (GEMM), da Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, Brasil⁽¹⁶³⁾.

Da mistura otimizada sem e com cimento foram executados corpos de prova cilíndricos de acordo com a Norma 51053 DIN. Estes foram deixados em repouso para a secagem à temperatura ambiente durante 24 h (figura 39 a)) e secos em estufa durante 24 h (mesma estufa onde foram secos os corpos de prova rectangulares). Antes da realização do ensaio de refractariedade sob carga as amostras (figura 39 b)) sofreram um processo de pré-queima (600°C durante 5 horas).

O equipamento utilizado para a sinterização assistida (“assisted sintering”) ou equipamento de refractariedade sob carga (“refractoriness-under-load equipment”)⁽⁷⁴⁾ é do Modelo RUL 421E, marca Netzsch (“Germany”), figura 39 c). As amostras foram colocadas no equipamento (RUL) programado para realizar uma taxa de aquecimento de 3°C/min desde a temperatura ambiente até 1500°C, mantendo-se as amostras a esta temperatura durante 5h e sob uma carga aplicada (compressão) de 0,02 MPa.



a)



b)



c)

Figura 39: Avaliação da refractariedade sob carga: a) moldes utilizados preenchidos em secagem; b) corpos de prova prontos para ensaio; c) vista do equipamento RUL.

CAPÍTULO 3 - ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

No presente capítulo, apresentam-se os resultados dos ensaios de caracterização realizados no material, tanto a temperatura ambiente como a temperaturas elevadas. Os resultados obtidos, nos vários ensaios realizados, são apresentados numericamente, por representação gráfica comum, por via gráfica triângular e na forma de superfícies de resposta, nos casos em que foi possível validá-las.

Como já tinha sido referido no Capítulo 2, numa primeira fase do presente trabalho, o objectivo era o de diminuir o teor de matriz na mistura original M50A50 (tabela 5), mas sem alterar as propriedades auto-escoantes da matriz⁽²⁾.

Na tabela 9 faz-se a síntese das propriedades das classes de matéria-prima. Nas tabelas 10 e 11 apresentam-se as principais propriedades das misturas formuladas em função da diminuição do teor de matriz, na mistura inicial.

1ª fase - diminuição do teor de matriz para o SFRC

Tabela 9: Propriedades das classes granulométricas utilizadas na composição do SFRC, sem cimento.

Classes Granulométricas [mm]	Densidades Médias [g/cm ³]	Área Superficial Específica [cm ² /g]
AR	3,963	80500
(-230)	3,879	7107
(-500)	3,924	8452
[0,0-0,2]	3,780	1558
[0,2-0,6]	3,713	130,7
[0,5-1,0]	3,633	18,52
[1,0-3,0]	3,618	43,27

Tabela 10: Propriedades do SFRC (1ª fase) sem cimento, no estado pós secos, pasta e consolidado sinterizado.

Misturas	SSA [m ² /g]	ρ [g/cm ³]	IF [%]	RL [%]	PM [%]	MoR [MPa]
M50A50	2,573	3,790	134,969	0,674	0,362	49,609
M47,5A52,5	2,445	3,783	128,571	0,580	0,301	43,669
M46A54	2,368	3,778	121,769	0,486	0,416	45,083
M45A55	2,317	3,782	94,218	0,660	0,375	45,035
M42,5A57,5	2,188	2,547	75,170	0,206	0,231	45,647
M42A58	2,163	3,766	65,646	0,595	0,382	44,442
M40A60	2,060	3,760	26,190	0,436	0,275	38,345
M38,5A61,5	1,983	3,756	9,049	0,552	0,630	41,955

Tabela 11: Propriedades das misturas analisadas (1ª fase) após sinterização.

Misturas	DA [g/cm ³]	BD _{72*} [g/cm ³]	AA _{72*} [%]	PA _{72*} [%]
M50A50	3,593	3,158	3,955	12,424
M47,5A52,5	3,463	3,090	3,653	11,233
M46A54	3,658	3,227	4,053	12,905
M45A55	3,439	3,048	4,172	12,547
M42,5A57,5	3,631	3,222	4,012	12,716
M42A58	3,694	3,253	4,161	13,203
M40A60	3,345	2,973	3,828	11,351
M38,5A61,5	3,449	3,079	3,801	11,577

*após 72 horas de saturação em água

A partir daqui a nomenclatura das seguintes misturas será abreviada, de modo a facilitar a visualização gráfica: M50A50 → (MA8); M47,5A52,5 → (MA7); M46A54 → (MA6); M45A55 → (MA5); M42,5A57,5 → (MA4); M42A58 → (MA3); M40A60 → (MA2); M38,5A61,5 → (MA1).

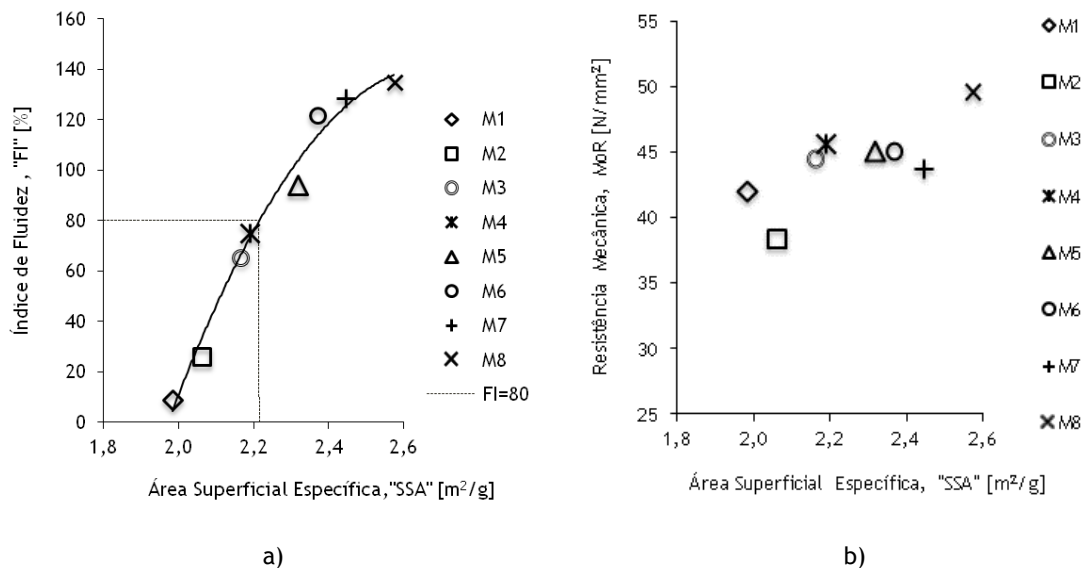


Figura 40: Efeito da área superficial específica (“specific surface area (SSA)”) das misturas analisadas de vários teores nas propriedades do SFRC, sem cimento: a) Índice de Fluidez (“flowability index (FI)”); b) resistência mecânica (MoR) após sinterização.

Na figura 40 a) é possível visualizar a relação existente entre o FI e a SSA. O efeito da SSA no FI pode ser descrito numericamente pela equação 38 (polinómio quadrático com coeficiente de determinação: $R^2=0,9839$)⁽¹⁰⁵⁾.

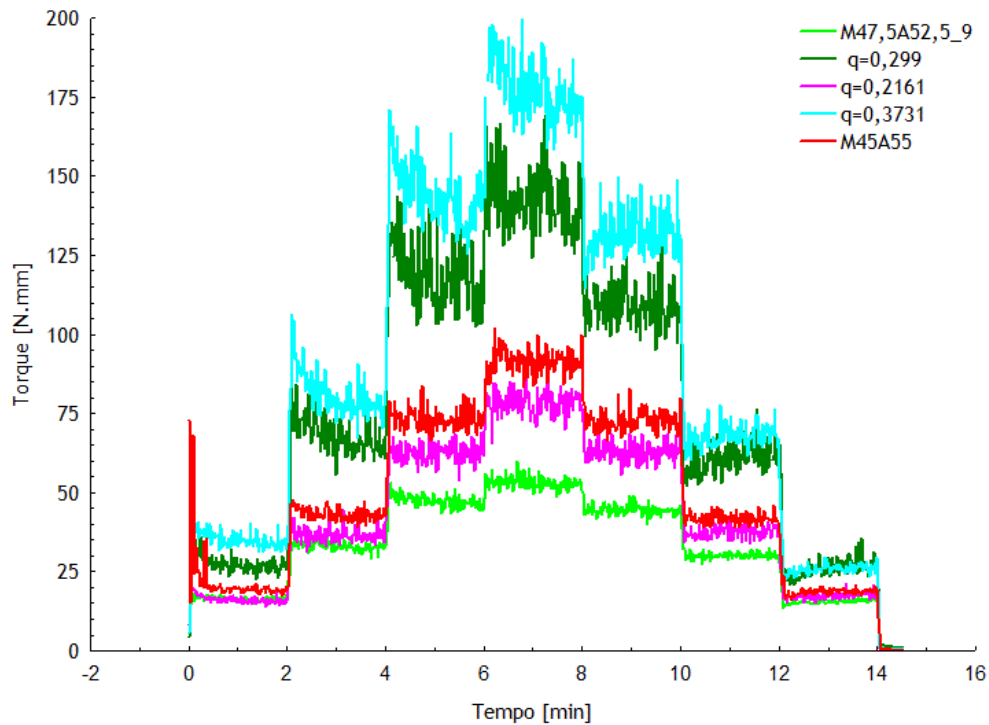
FI aumenta com o aumento de SSA (maior teor de partículas finas), mas na figura 40 a) mostra também que para um valor de SSA superior a 2,4m²/g, é necessário um aumento significativo na SSA para induzir um acréscimo reduzido no FI. Na prática, um aumento do teor das partículas finas nas misturas implica um acréscimo no custo final do betão refractário, mas para garantir que o betão refractário seja auto-escoante é necessário que o mesmo apresente

um FI superior a 80%⁽¹⁶⁴⁾. Neste caso (figura 40 a)), é necessário garantir um SSA > 2,215 m²/g, às misturas de forma a originarem betões refractários auto-escoantes.

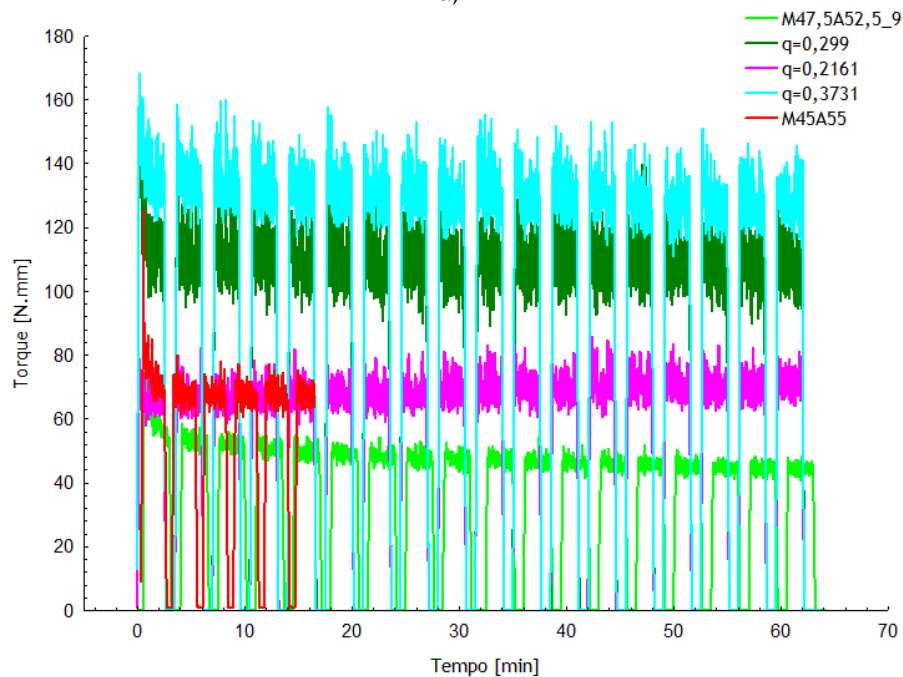
$$\text{IF [\%]} = -276,74 (\text{SSA})^2 + 1486,6 (\text{SSA}) - 1855,1 \quad (38)$$

No entanto, o efeito da SSA na resistência mecânica (MoR) nos corpos de prova sinterizados executados com as diversas misturas, não é assim tão evidente (figura 40 b)). Mas é possível verificar que valores de MoR > 38MPa obtêm-se com o acréscimo do teor de matriz, nas misturas analisadas (na maioria dos casos).

Na figura 41 comparam-se os comportamentos reológicos, em perfil “escada” (figura 41 a)) e em perfil “patamar” (figura 41 b)), das misturas M45A55, M47,5A52,5_9 (em função da fracção de matriz) e as misturas $q=0,299$; $q=0,2161$ e $q=0,3731$ (em função do módulo de distribuição granulométrica do agregado).



a)



b)

Figura 41: Evolução da resistência ao escoamento em função do tempo, para as misturas executadas em função do módulo da distribuição granulométrica do agregado e para as misturas seleccionadas (M45A55 e M47,5A52,5_9), obtidas em função da fracção da matriz na mistura global: a) perfil em “escada”; b) perfil “patamar”.

Nas figuras 41 a) e 41 b) observa-se que, com o aumento do teor de matriz existe uma diminuição da resistência ao escoamento da pasta. Para a mistura M42,5A57,5 a mesma foi avaliada, mas decidiu-se excluir os respectivos resultados dos gráficos 4 a) e 4 b), pois para

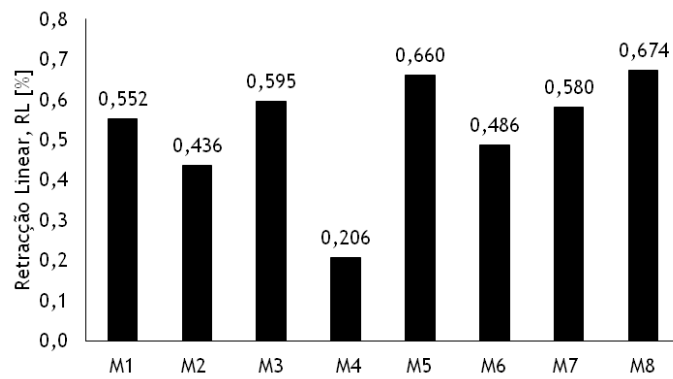
esta mistura não foi possível concluir o respectivo ensaio, visto a tensão de corte se apresentar superior ao limite máximo do viscosímetro utilizado (200 [N.mm]).

Para as misturas concebidas em função do módulo de distribuição verifica-se, nas figuras 41 a) e 41 b) que, com a diminuição do valor de q (isto é, maior predomínio de agregados finos), há uma diminuição da resistência ao escoamento quando comparadas entre si.

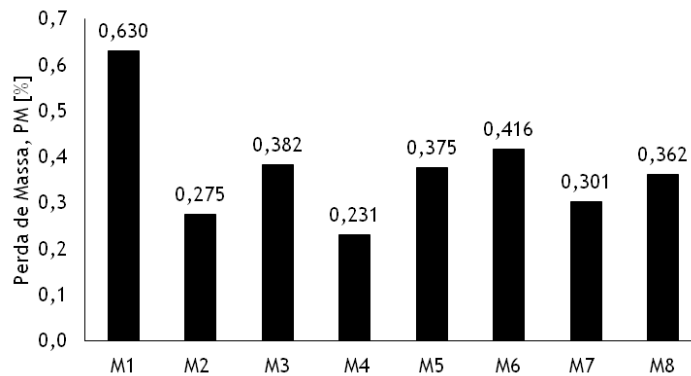
Na figura 41 a) observa-se a evolução da resistência das pastas em perfil “escada”, confirmando-se uma menor viscosidade para as misturas com módulos de distribuição mais reduzidos e um maior teor de matriz.

Da análise do comportamento reológico observa-se que as composições de menor viscosidade, isto é, aquelas com maior fluidez no estado de pasta fresca, sem promover os fenómenos de segregação, são as misturas de menor módulo de distribuição do agregado, e a mistura M47,5A52,5_9 que corresponde a um $q=0,1679$. Estes resultados validam os resultados obtidos, no âmbito da determinação do índice de fluidez em função do ensaio do cone (ASTM C230).

Na figura 42 apresentam-se as variações observadas após sinterização dos corpos de prova executados com as 8 misturas de diferentes teores de matriz (tabela 5). Observa-se uma elevada estabilidade dimensional (figura 42 a)) e uma reduzida perda de massa (figura 43 b)), em todas as misturas (<1%).



a)



b)

Figura 42: Variações observadas nas propriedades do material sinterizado (1ª fase): a) retracção linear, RL; b) Perda de Massa, PM.

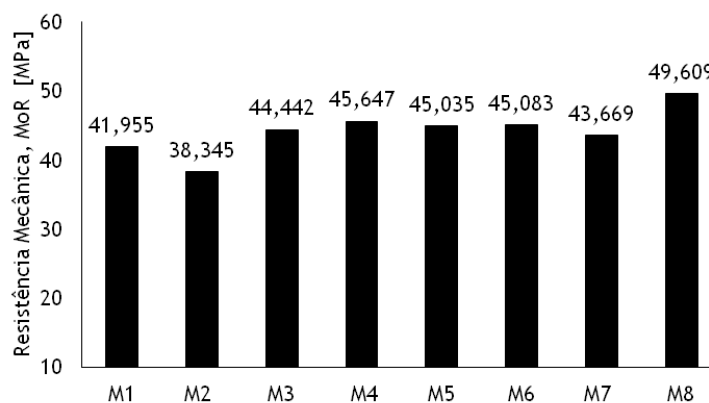


Figura 43: Variações observadas na resistência mecânica das misturas (1ª fase).

A retracção linear (figura 42 a)) mais acentuada foi observada na mistura M50A50 (M8) que apresentou uma RL média de 0,674%. A menor RL foi observada na mistura M42,5A57,5 (M4) que apresentou uma RL média de 0,206%.

A perda de massa (figura 42 b)) mais acentuada foi observada na mistura M38,5A61,5 (M1) que apresentou uma PM média de 0,630%. A menor PM foi verificada na mistura M42,5A57,5 (M4) que apresentou uma PM média de 0,231%.

A figura 43 mostra as variações observadas na resistência mecânica das misturas (sem cimento), em função dos vários teores de matriz analisados. Observa-se de forma geral que o MoR é superior a 38 MPa em todas as misturas (1ª fase) e tende a aumentar com o aumento do teor de matriz, na composição das misturas.

As figuras 44, 45, 46 e 47 mostram outras propriedades dos corpos de prova sinterizados executados com as oito misturas (1ª fase, tabela 5), tais como: densidade aparente, “bulk density”, absorção de água e porosidade aparente.

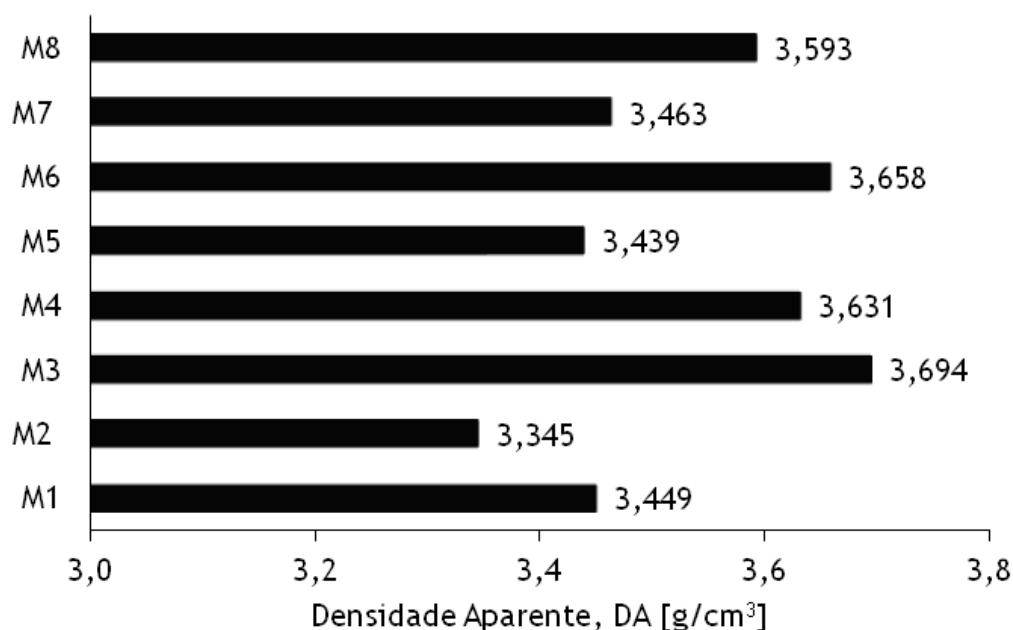


Figura 44: Variações observadas nas propriedades do material sinterizado (1ª fase): densidade aparente, DA.

Os valores médios para a densidade aparente (figura 44) não apresentaram diferenças significativas entre si. Observa-se que a mistura M42A58 (M3) apresenta uma DA média superior (3,694 g/cm³) e a mistura M40A60 (M2) uma DA média inferior (3,345 g/cm³), quando comparadas entre si (1ª fase).

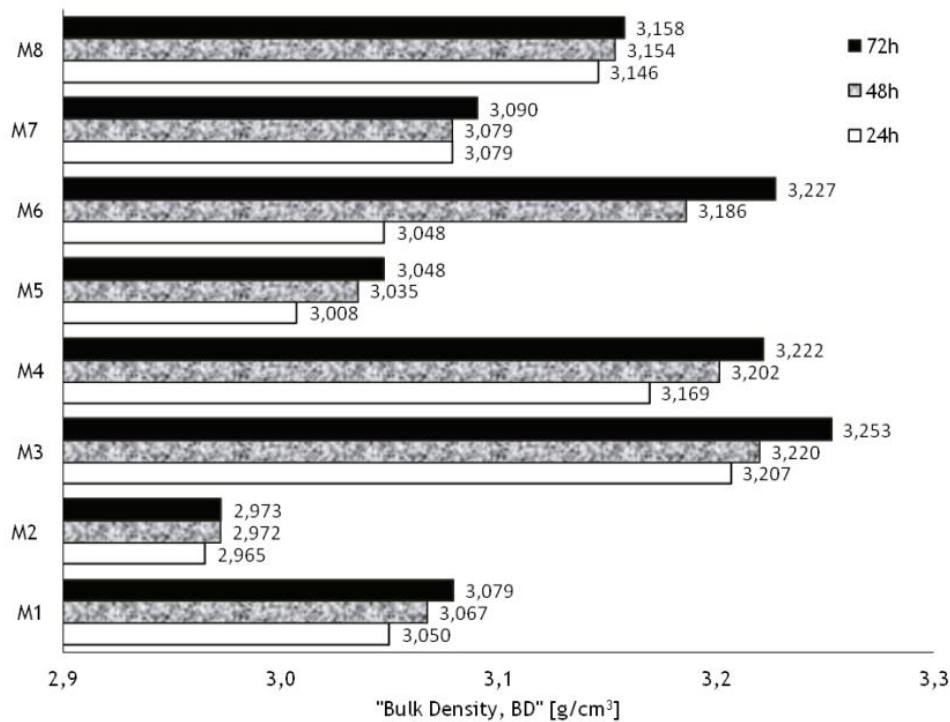


Figura 45: Variações observadas nas propriedades do material sinterizado (1ª fase): densidade do corpo (“Bulk Density, BD”).

Na figura 45 são apresentados os valores médios para a BD. Após saturação dos corpos de prova em água durante 72 horas, observa-se que a mistura M42A58 (M3) apresenta uma BD média superior ($3,253 \text{ g/cm}^3$) e a mistura M40A60 (M2) uma BD média inferior ($2,973 \text{ g/cm}^3$), quando comparadas entre si (1ª fase).

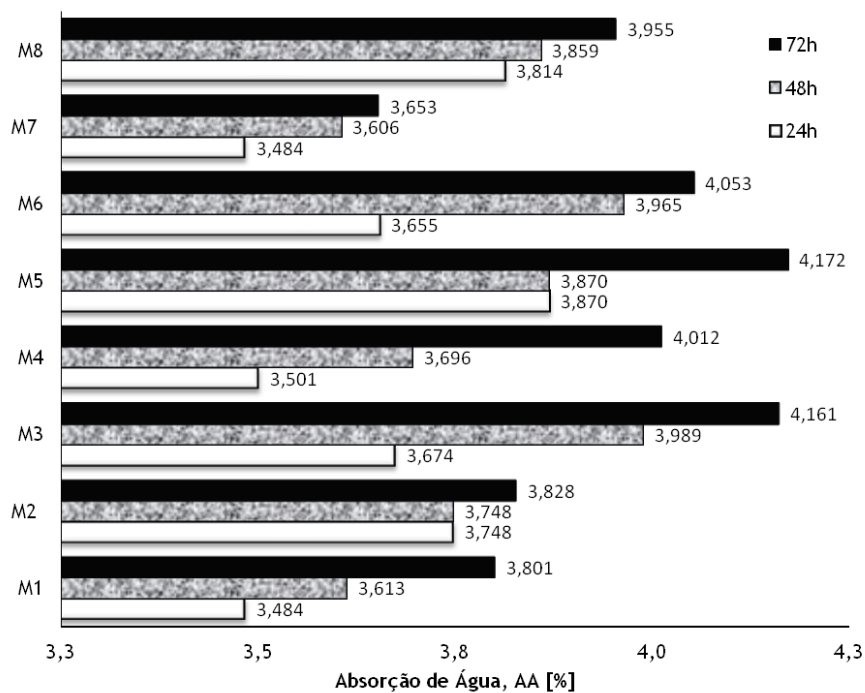


Figura 46: Variações observadas nas propriedades do material sinterizado (1ª fase): absorção de água, AA.

Na figura 46 são apresentados os valores médios para a AA. Após saturação dos corpos de prova em água durante 72 horas, observa-se que a mistura M45A55 (M5) apresenta uma AA média superior (4,172 %) e a mistura M47,5A52,5 (M7) uma AA média inferior (3,653 %), quando comparadas entre si (1ª fase).

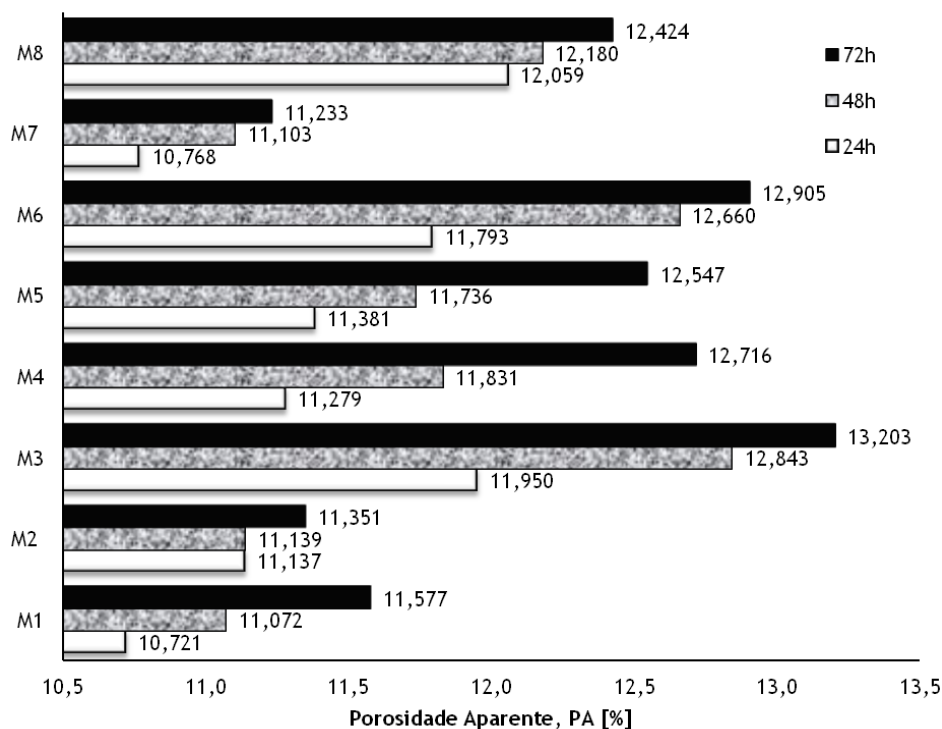


Figura 47: Variações observadas nas propriedades do material sinterizado (1ª fase): porosidade aparente, PA.

Na figura 47 são apresentados os valores médios para a PA. Após saturação dos corpos de prova em água durante 72 horas, observa-se que a mistura M42A58 (M3) apresenta uma PA média superior (13,203%) e a mistura M47,5A52,5 (M7) uma PA média inferior (11,233%), quando comparadas entre si (1ª fase).

No final da 1ª fase de análise, verifica-se que as misturas M1, M2 e M7 mostram menor porosidade, mas não apresentam densidade ou MoR superiores às restantes misturas. Observa-se também que os corpos de prova ficam saturados após 24 horas de imersão na água, as restantes 48 horas incrementam somente 10% das suas propriedades iniciais.

Concluiu-se ainda, na presente fase de estudo, que a mistura que obedece aos objectivos propostos inicialmente na presente investigação é a M7 (tabela 5). Esta conclusão baseou-se não só na elevada fluidez e elevada resistência mecânica que esta mistura apresentou mas também, pela análise de outras propriedades como a RL, PM, DA, AA, BD e PA.

2ª fase - otimização do agregado

A 2ª fase, do presente trabalho, refere-se à otimização das proporções de cada classe granulométrica comercial que constitui o agregado, mantendo o teor de matriz constante (47,5%), tabela 6. Note-se que a otimização do agregado realizou-se em função do “simplex” ternário, figura 19 (restrições na tabela 4).

Nas tabelas 12 e 13 apresentam-se as principais propriedades das misturas formuladas nesta segunda fase.

Tabela 12: Propriedades do SFRC com 47,5% de matriz, sem cimento, no estado pós secos, pasta e consolidado sinterizado.

Misturas	SSA [m ² /g]	ρ [g/cm ³]	FI [%]	RL [%]	PM [%]	MoR [MPa]
M47,5A52,5_1	2,4450	3,7835	128,571	0,580	0,301	43,669
M47,5A52,5_2	2,4454	3,7893	103,061	0,766	0,321	45,757
M47,5A52,5_3	2,4446	3,7853	119,388	0,475	0,298	46,338
M47,5A52,5_4	2,4479	3,8109	96,259	0,733	0,277	65,774
M47,5A52,5_5	2,4467	3,8001	113,719	1,067	0,248	58,021
M47,5A52,5_6	2,4447	3,7757	113,265	0,870	0,306	38,095
M47,5A52,5_7	2,4438	3,7813	89,796	0,849	0,325	57,199
M47,5A52,5_8	2,4458	3,7961	92,857	0,859	0,282	45,858
M47,5A52,5_9	2,4463	3,7933	130,921	1,506	0,579	51,495
M47,5A52,5_10	2,4442	3,7785	115,816	2,288	0,311	43,673

Porosidade do SFRC sem cimento, após sinterização

Tabela 13: Propriedades do SFRC com 47,5% de matriz, sem cimento, no estado consolidado sinterizado.

Misturas	DA [g/cm ³]	BD _{72*} [g/cm ³]	AA _{72*} [%]	PA _{72*} [%]
M47,5A52,5_1	3,463	3,090	3,653	11,233
M47,5A52,5_2	3,323	2,950	3,877	11,233
M47,5A52,5_3	3,282	2,926	3,768	11,002
M47,5A52,5_4	3,258	2,916	3,729	10,833
M47,5A52,5_5	3,284	2,938	3,818	11,136
M47,5A52,5_6	3,389	2,995	4,307	12,680
M47,5A52,5_7	3,297	2,931	3,986	11,612
M47,5A52,5_8	3,314	2,948	3,800	11,181
M47,5A52,5_9	3,348	3,100	3,628	11,248
M47,5A52,5_10	3,461	3,083	3,687	11,301

*após 72 de saturação em água

Seguidamente a nomenclatura das seguintes misturas será abreviada, de modo a facilitar a representação gráfica: M47,5A52,5_1 → (MA1); M47,5A52,5_2 → (MA2); M47,5A52,5_3 → (MA3); M47,5A52,5_4 → (MA4); M47,5A52,5_5 → (MA5); M47,5A52,5_6 → (MA6); M47,5A52,5_7 → (MA7); M47,5A52,5_8 → (MA8); M47,5A52,5_9 → (MA9); M47,5A52,5_10 → (MA10).

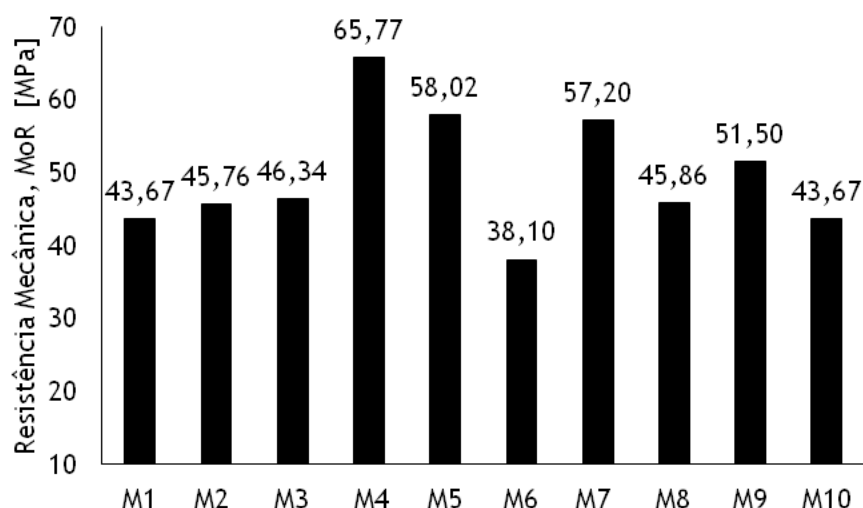


Figura 48: Variações observadas na resistência mecânica das misturas (2ª fase) após sinterização.

A figura 48 mostra as variações observadas na resistência mecânica das misturas (sem cimento) analisadas na 2ª fase após sinterização. Observa-se que a mistura M6 apresenta um MoR médio inferior (38,10 MPa) e a mistura M4 um MoR médio superior (65,77 MPa), quando comparadas entre si (2ª fase).

As figuras 49, 50, 51 e 52 mostram outras propriedades dos corpos de prova sinterizados executados com as dez misturas (2ª fase, tabela 6), tais como: densidade aparente, “bulk density”, absorção de água e porosidade aparente.

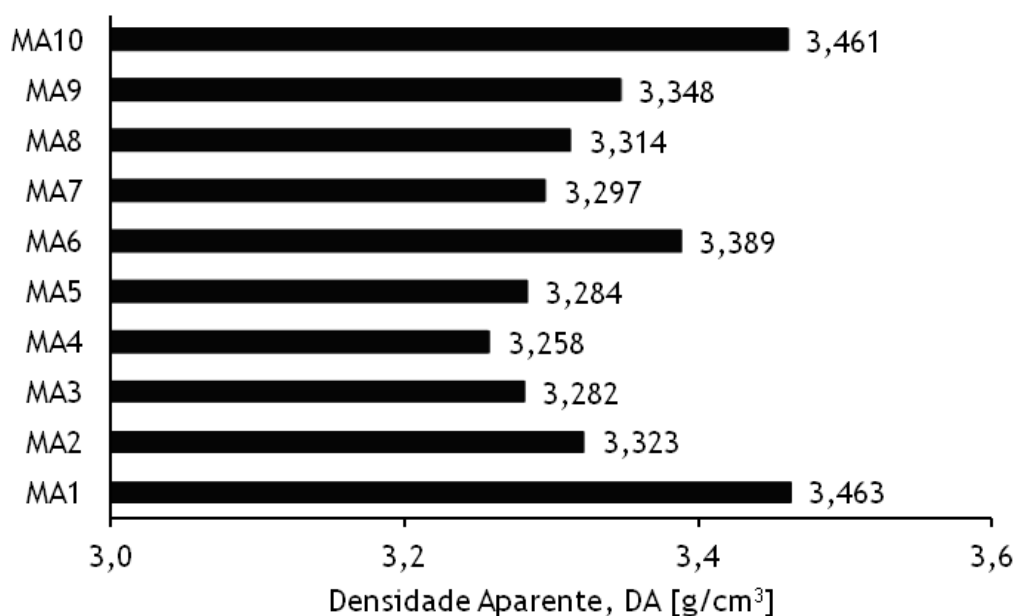


Figura 49: Variações observadas nas propriedades do material sinterizado com 47,5% de matriz (sem cimento): densidade aparente, DA.

Os valores médios para a densidade aparente (figura 49) não apresentaram diferenças significativas. Observa-se que a mistura M47,5A52,5_1 (MA1) apresenta uma DA média superior ($3,463 \text{ g/cm}^3$) e a mistura M47,5A52,5_4 (MA4) uma DA média inferior ($3,258 \text{ g/cm}^3$), quando comparadas entre si (2ª fase).

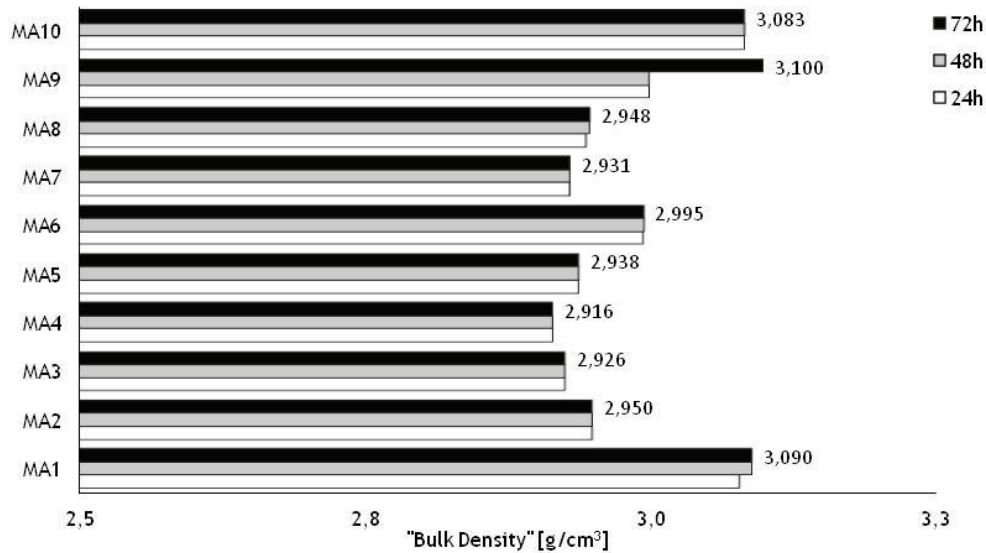


Figura 50: Variações observadas nas propriedades do material sinterizado com 47,5% de matriz (sem cimento): densidade do corpo ("Bulk Density", BD).

Na figura 50 são apresentados os valores médios para a BD. Após saturação dos corpos de prova em água durante 72 horas, observa-se que a mistura M47,5A52,5_9 (MA9) apresenta uma BD média superior ($3,100 \text{ g/cm}^3$) e a mistura M47,5A52,5_4 (MA4) uma BD média inferior ($2,916 \text{ g/cm}^3$), quando comparadas entre si (2ª fase).

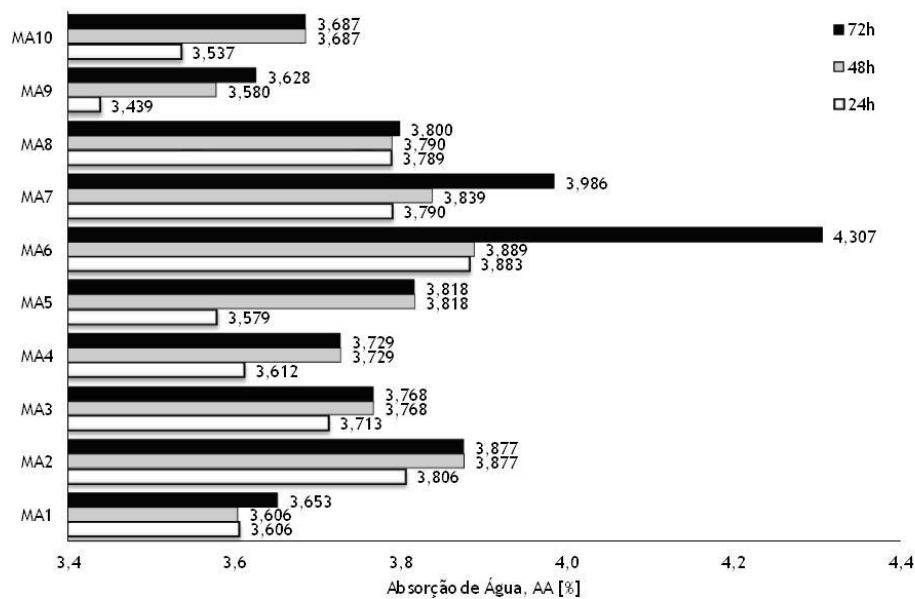


Figura 51: Variações observadas nas propriedades do material sinterizado com 47,5% de matriz (sem cimento): absorção de água, AA.

Na figura 51 são apresentados os valores médios para a AA. Após saturação dos corpos de prova em água durante 72 horas, observa-se que a mistura M47,5A52,5_6 (MA6) apresenta uma AA média superior (4,307 %) e a mistura M47,5A52,5_9 (MA9) uma AA média inferior (3,628 %), quando comparadas entre si (2ª fase).

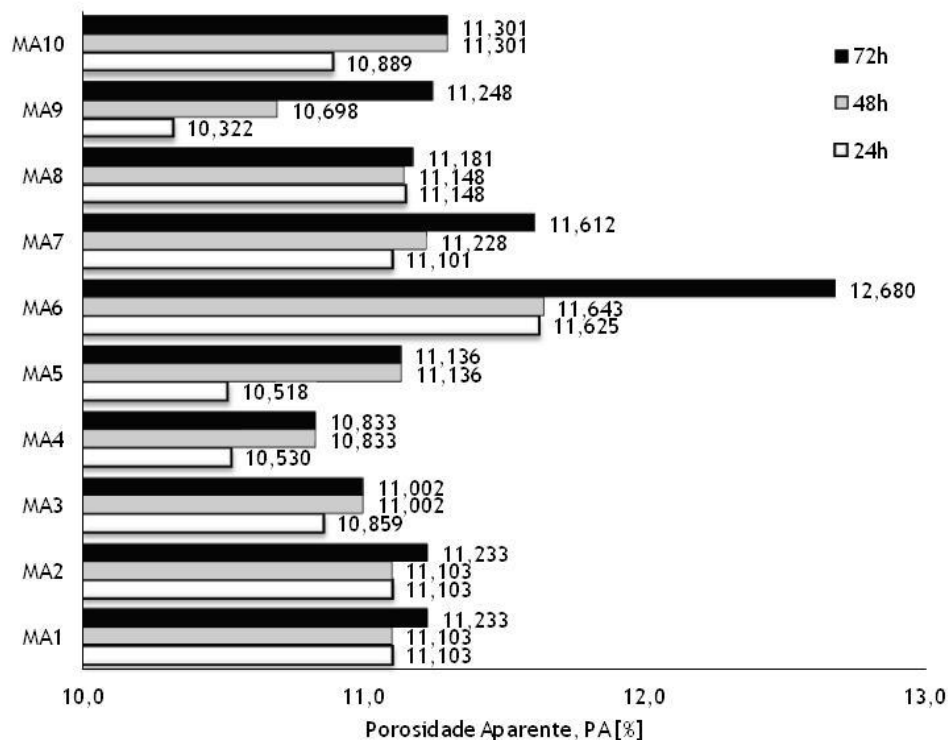


Figura 52: Variações observadas nas propriedades do material sinterizado com 47,5% de matriz (sem cimento): porosidade aparente, PA.

Na figura 52 são apresentados os valores médios para a PA. Após saturação dos corpos de prova em água durante 72 horas, observa-se que a mistura M47,5A52,5_6 (MA6) apresenta uma PA média superior (12,680%) e a mistura M47,5A52,5_4 (MA4) uma PA média inferior (10,833%), quando comparadas entre si (2ª fase).

Numa análise global da 2ª fase de misturas com vista a otimizar as proporções do agregado comercial, verifica-se que as misturas M4, M5, M7 e M9 apresentam elevado desempenho mecânico (elevado MoR). No entanto a facilidade na aplicabilidade (fluidez da pasta) é maior nas misturas M1, M3, M9 e M10. Como nas restantes propriedades não se verificaram diferenças significativas calcularam-se as superfícies de resposta para as duas propriedades mais importantes, para o presente estudo (IF e MoR).

Índice de fluidez e resistência mecânica do SFRC sem cimento

Partindo das informações contidas na tabela 14 e usando o módulo DOE do “Software Statistica” escolheu-se o modelo quadrático como estatisticamente significativo, para a propriedade IF e para o MoR, das 10 misturas analisadas na 2ª fase.

Tabela 14: Tabela ANOVA para o IF e MoR

Propriedade	Caso analisado	
	IF	MoR
	Modelo	
	Quadrático	Quadrático
“SS effect”	611,1040	179,9997
“df effect”	2	3
“MS effect”	305,5520	59,9999
“SS error”	448,450	25,1458
“Df error”	5	4
“MS error”	89,6900	6,2865
F “value”	3,4068	9,5443
F “test”	5,19	6,26
p	0,1165	0,0270
R ²	0,7598	0,9605
R _{adj}	0,5676	0,9110

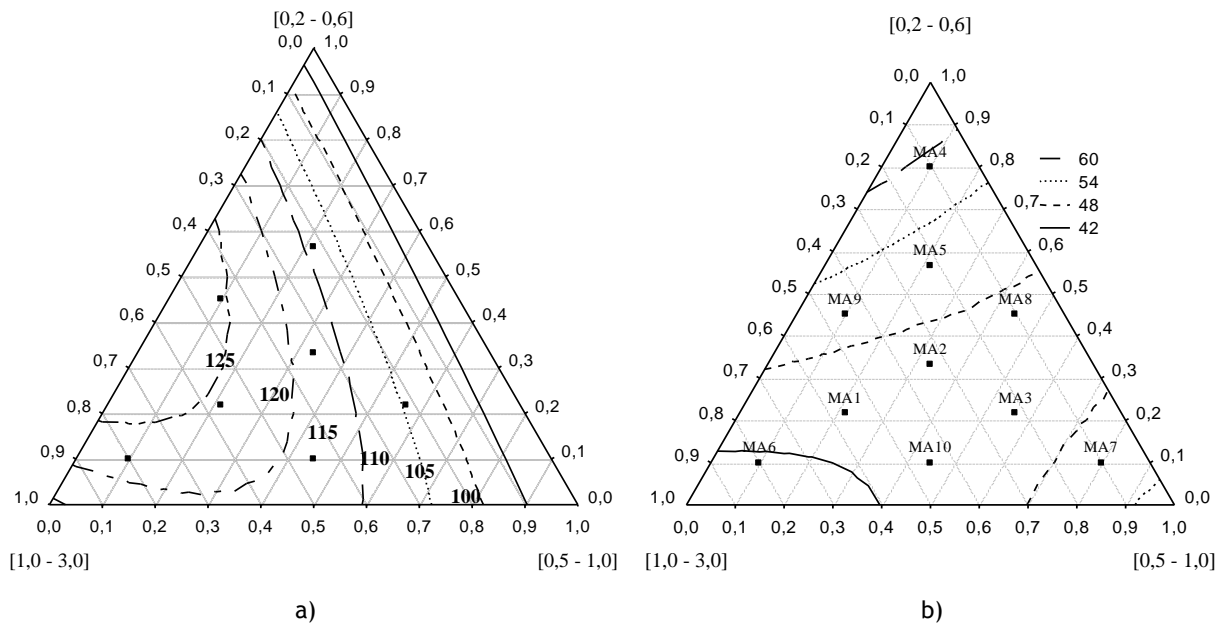


Figura 53: Superfície de resposta triangular: a) Índice de Fluidez, IF [%]; b) Resistência Mecânica, MoR [MPa].

Nas figuras 53 a) e 53 b) estão representadas as superfícies de resposta triangulares para o índice de fluidez (figura 53 a)) e para a resistência mecânica (figura 53 b)). É possível descrever matematicamente as propriedades IF e MoR (equações 39 e 40) em função das classes granulométricas comerciais que constituem o agregado na mistura global.

$$IF [\%] = 114,045X + 93,257Y + 96,212Z + 54,984XY + 95,466XZ \quad (39)$$

$$MoR [MPa] = 37,909X + 56,517Y + 66,788Z - 13,738XY + 3,789XZ - 57,960YZ \quad (40)$$

Nas equações 39 e 40, X refere-se à fracção da classe granulométrica [1,0-3,0] mm, Y à fracção da classe granulométrica [0,5-1,0] mm e Z à fracção da classe granulométrica [0,2-0,6] mm.

No final da 2ª fase concluiu-se que a mistura que obedece aos objectivos propostos inicialmente na presente investigação é a M47,5A52,5_9 (tabela 6). Esta conclusão foi obtida não só em função da intersecção das superfícies triangulares (figuras 53 a) e 53 b)), mas também pela análise de outras propriedades como a RL, PM, DA, AA, BD e PA.

Na figura 54 apresenta-se a distribuição granulométrica da mistura otimizada (MA9), assim como das matérias-primas que lhe derem origem (figura 14).

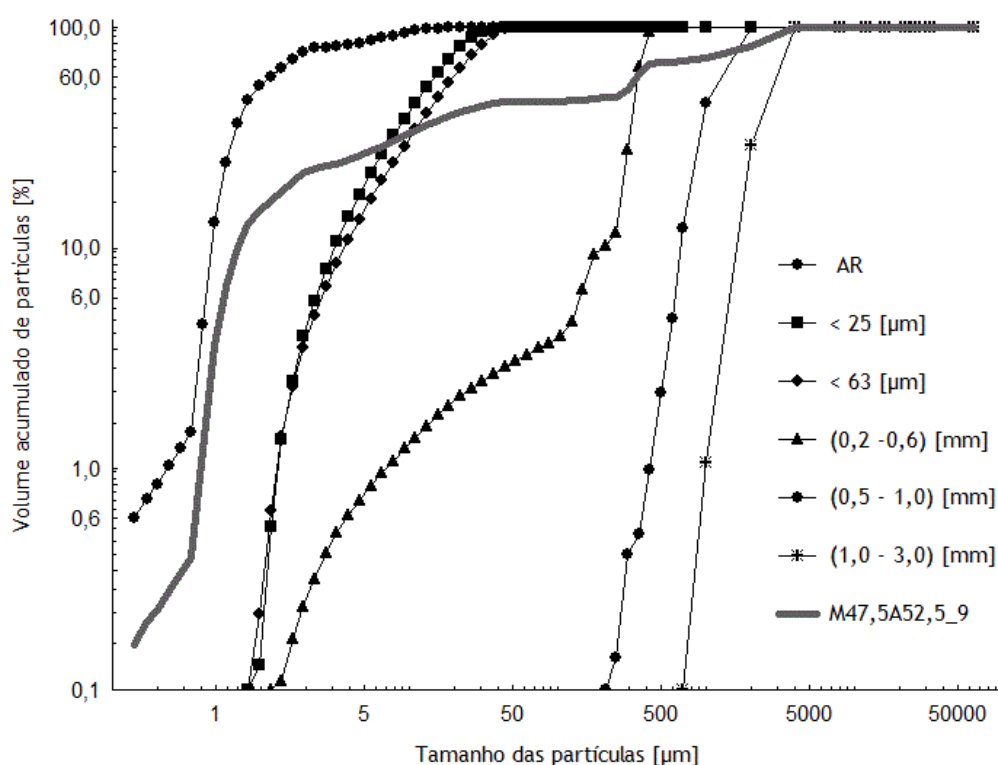


Figura 54: Distribuição granulométrica da mistura M47,5A52,5_9 e das respectivas classes originárias.

3ª fase - SFRC otimizado versus SFRC com 1% de cimento

Como já tinha sido referido no Capítulo 2, não foram encontradas informações na literatura para um material similar ao da mistura otimizada (M47,5A52,5_9), mas com cimento. Por isso foi necessário preparar um SFRC com cimento (tabela 7).

A partir daqui a nomenclatura das seguintes misturas será abreviada, de modo a facilitar a visualização gráfica: M47,5A52,5_9 → (MA9); M47,5A52,5_9C1 → (MA9C1).

Nas tabelas 12 e 13 apresentam-se as principais propriedades da mistura otimizada sem cimento (MA9) e nas tabelas 15 e 16, as mesmas propriedades, mas para a mistura com cimento (MA9C1).

Tabela 15: Propriedades do SFRC com cimento, no estado pós secos, pasta e consolidado sinterizado.

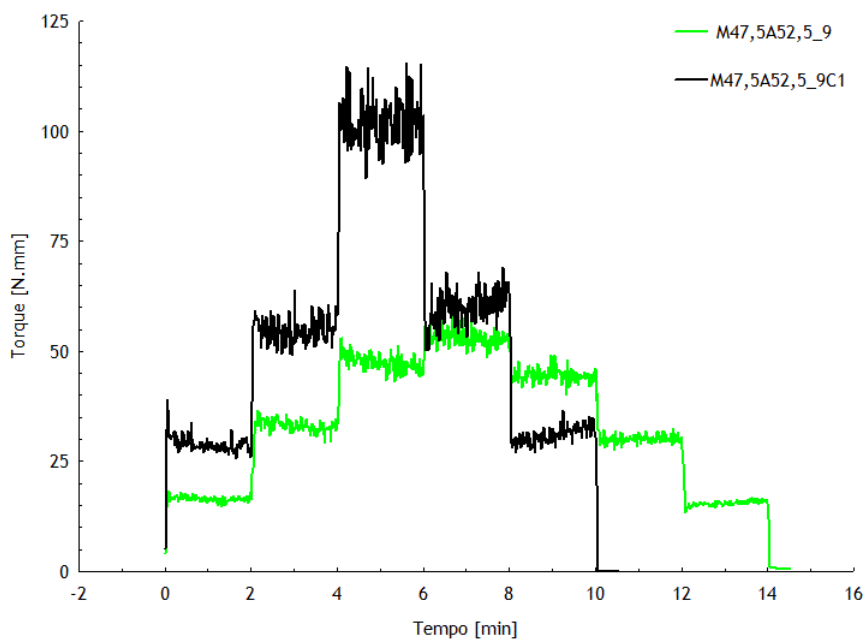
Misturas	SSA [m ² /g]	ρ [g/cm ³]	FI [%]	RL [%]	PM [%]	MoR [MPa]
M47,5A52,5_9C1	2,3727	3,7537	105,782	0,891	0,460	41,597

Tabela 16: Propriedades do SFRC com cimento, no estado consolidado sinterizado.

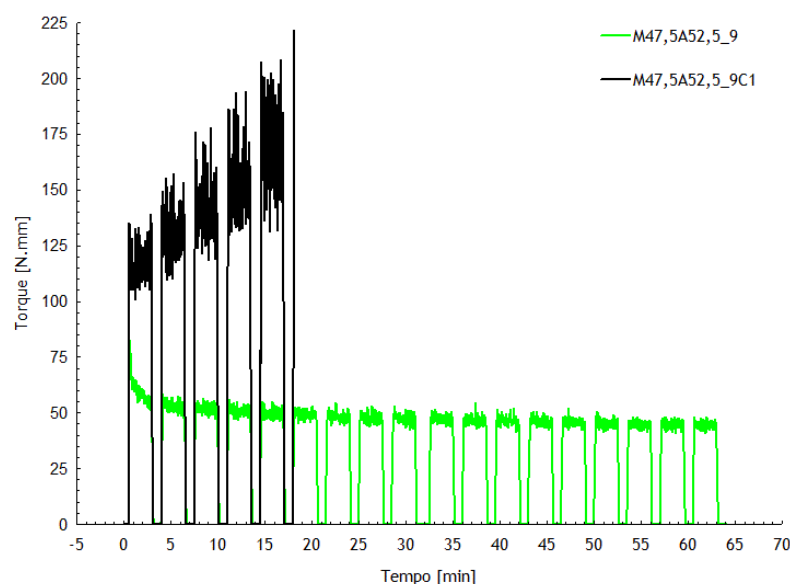
Misturas	DA [g/cm ³]	BD ₇₂ [g/cm ³]	AA ₇₂ [%]	PA ₇₂ [%]
M47,5A52,5_9C1	3,633	3,129	4,433	13,864

Comportamento reológico do SFRC sem e com cimento

Na figura 55 é apresentada a evolução da resistência ao escoamento em função do tempo, para as misturas M47,5A52,5_9 e M47,5A52,5_9C1, em dois tipos diferentes de perfil: “escada” (figura 55 a)) e “patamar” (figura 55 b)).



a)



b)

Figura 55: Evolução da resistência ao escoamento em função do tempo, para as misturas sem e com cimento (M47,5A52,5_9 e M47,5A52,5_9C1): a) perfil em "escada"; b) perfil "patamar".

A figura 55 a) mostra a evolução da tensão de corte ("torque" [N.mm]) em função do tempo (perfil "escada"), mas para as diferentes velocidades programadas. No caso da mistura M47,5A52,5_9, as velocidades utilizadas foram: 20, 60, 100 e 120 rpm. No caso da mistura M47,5A52,5_9C1, as velocidades utilizadas foram: 20, 40 e 60 rpm. A presença de 1% de aluminato de cálcio na mistura causa um aumento significativo da resistência na pasta durante o escoamento.

A figura 55 b) mostra a evolução do “torque” [N.mm] em função do tempo (perfil “patamar”). No caso da mistura M47,5A52,5_9 esta consegue manter-se durante 1 hora no ensaio sem aumentar significativamente a resistência ao escoamento (viscosidade) da pasta ao longo desse tempo. O mesmo não acontece com a mistura M47,5A52,5_9C1 que sofre um rápido incremento na resistência ao escoamento, excedendo o “torque” máximo suportado pelo equipamento, aos 20 minutos de ensaio.

Densidade de empacotamento do SFRC sem e com cimento

Tabela 17: Densidade de empacotamento do material em diferentes estados.

Misturas	Densidade de empacotamento [g/cm ³]			
	Pós Secos	Pasta	Consolidado Verde	Consolidado Sinterizado
M47,5A52,5_9	2,666	3,305	3,203	3,489
M47,5A52,5_9C1	2,310	3,427	3,182	3,633

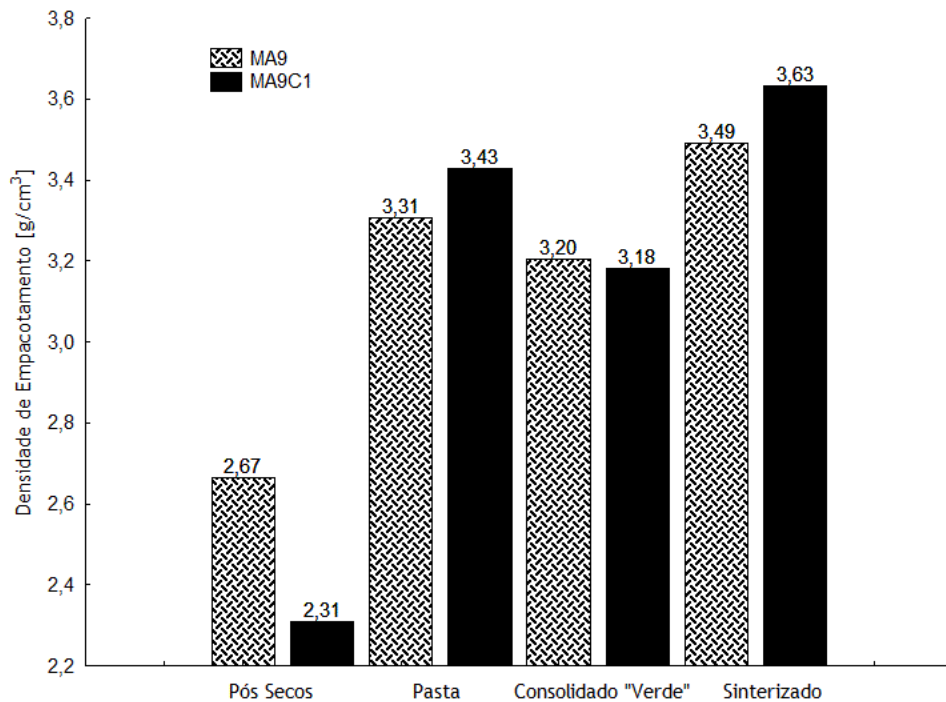


Figura 56: Densidade de empacotamento das misturas MA9 e MA9C1.

A figura 56 mostra a evolução comparativa da densidade de empacotamento das M47,5A52,5_9 e M47,5A52,5_9C1 no estado de pós secos, pasta, material consolidado “verde” e material sinterizado. Observa-se que no estado de pós secos a mistura M47,5A52,5_9 possui maior densidade de empacotamento (2,67 g/cm³) comparativamente à mistura M47,5A52,5_9C1 (2,31 g/cm³), aproximadamente 14% mais densa. Mas no estado pasta (3,31 < 3,43 g/cm³) e sinterizado (3,49 < 3,63 g/cm³). Conclui-se que o SFRC otimizado (sem cimento), no estado sinterizado, apresenta uma densidade de empacotamento ligeiramente inferior (-4%), em relação ao SFRC com cimento.

Análise da presa do SFRC sem e com cimento

Na tabela 18 apresentam-se algumas propriedades do SFRC em função do tempo, em três casos diferentes: 1º caso - SFRC sem cimento à temperatura ambiente (19°C), 2º caso - SFRC sem cimento em estufa (40°C) e 3º caso - SFRC com cimento à temperatura ambiente (19°C).

Tabela 18: Propriedades do SFRC, no estado pasta (sem cimento e com cimento) em função do tempo.

Casos	Propriedades	Tempo [horas]							
		1	2	3	4	6	12	24	48
SFRC sem cimento à temperatura ambiente (19°C)	Penetracção [mm]	40	40	40	40	40	40	0	0
	Espalhamento [mm]	167	157,33	152,67	162,67	167,67	151,67	98,33	80
	Volume consolidado (absoluto) [cm3]	10	11,5	17	24	36	43,5	82,0	181,33 (*)
	Volume consolidado (relativo)	0,055	0,063	0,094	0,132	0,199	0,240	0,452	1,0
SFRC sem cimento em estufa (40°C)	Penetracção [mm]	0	0	0	-	0	-	-	-
	Espalhamento [mm]	113,50	82,0	80,0	-	80,0	-	-	-
	Volume consolidado (absoluto) [cm3]	51,0	118,0	181,33 (*)	-	181,33 (*)	-	-	-
	Volume consolidado (relativo)	0,383	0,651	1,0	-	1,0	-	-	-
SFRC com cimento à temperatura ambiente (19°C)	Penetracção [mm]	40	40	0	0	0	-	-	-
	Espalhamento [mm]	157,67	147,33	152,33	128,67	80	-	-	-
	Volume consolidado (absoluto) [cm3]	9	22	23,5	42,0	181,33 (*)	-	-	-
	Volume consolidado (relativo)	0,050	0,121	0,130	0,232	1,0	-	-	-

(*) Volume consolidado correspondente ao volume interior do molde troco-cónico.

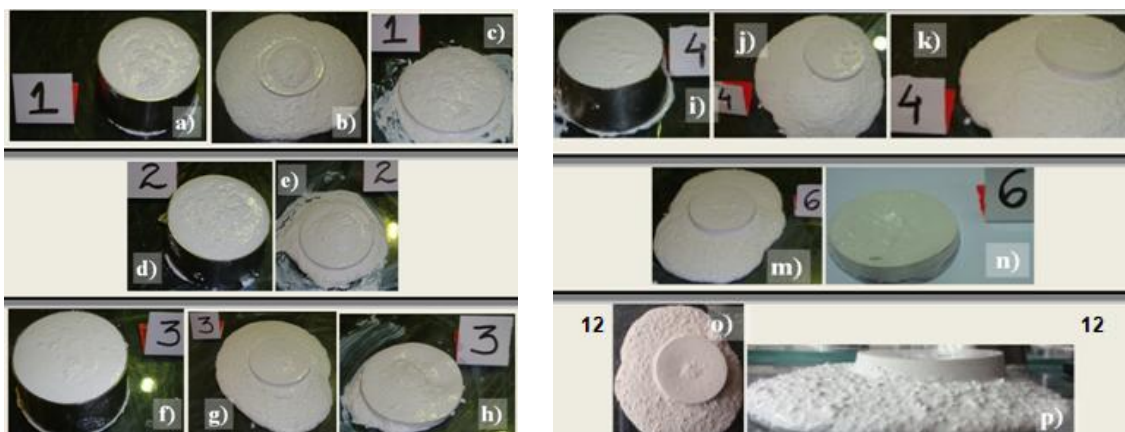


Figura 57: Registro fotográfico da variação das propriedades do SFRC sem cimento à temperatura ambiente (1,2,3, 4, 6, 12h).

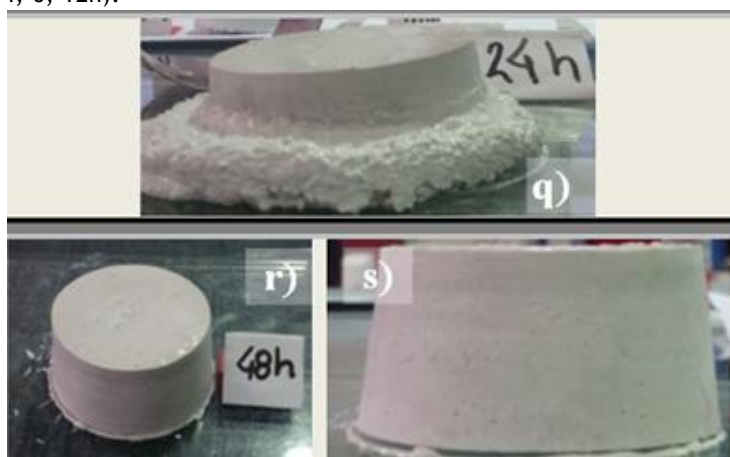


Figura 58: Continuação do registro fotográfico da variação das propriedades do SFRC sem cimento à temperatura ambiente (24,48h).

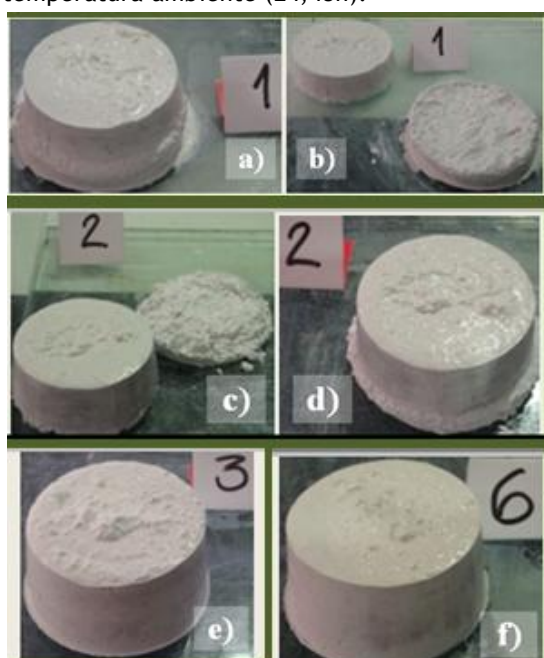


Figura 59: Registro fotográfico da variação das propriedades do SFRC sem cimento em estufa a 40°C (1,2,3,6h).

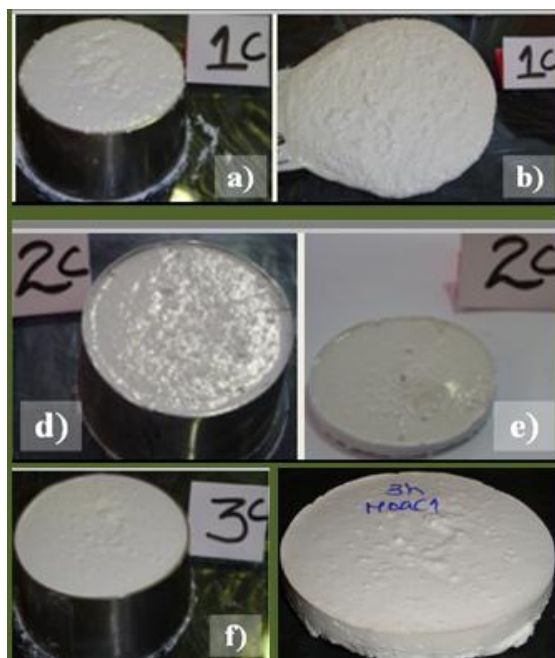


Figura 60: Registro fotográfico da variação das propriedades do SFRC com cimento à temperatura ambiente (1,2,3h).

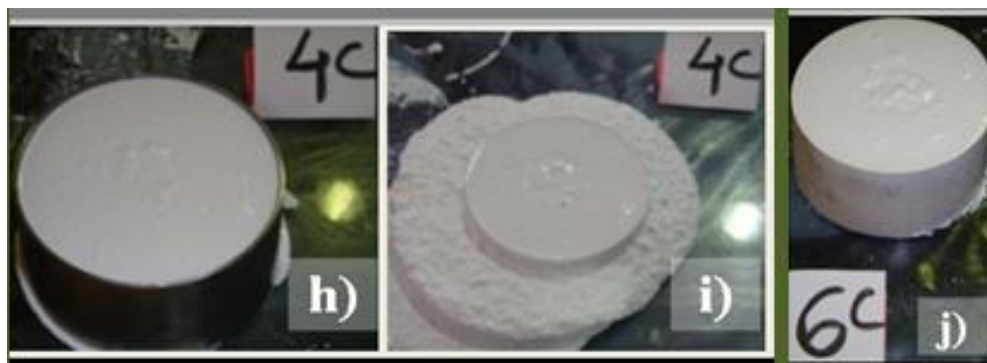


Figura 61: Continuação do registo fotográfico da variação das propriedades do SFRC com cimento à temperatura ambiente (4,6h).

As figuras 57 a 61 referem-se ao registo fotográfico das variações das propriedades do SFRC sem cimento (mistura M47,5A52,5_9) em temperatura ambiente (19°C) e em estufa aos 40°C (humidade relativa de 42%) e com cimento (mistura M47,5A52,5_9C1) em temperatura ambiente (19°C).

Da análise das figuras 57 a 62 constata-se que a presença do aluminato de cálcio, mesmo em pequenas quantidades (1%), diminui significativamente o tempo da presa do SFRC. No entanto, a não adição de cimento faz com que o efeito parede seja evidente prolongando a trabalhabilidade do SFRC e a sua contínua enformação em aplicações monolíticas com a possibilidade de controlar o tempo de presa através da variação da temperatura exterior.

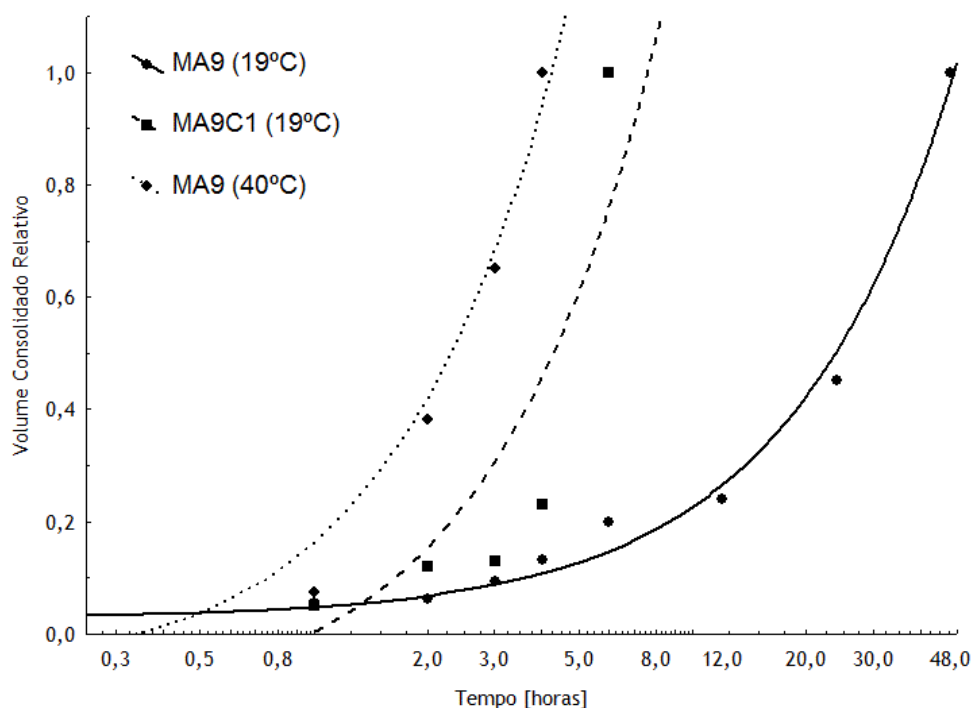


Figura 62: Volume consolidado relativo do SFRC sem e com cimento, em função do tempo.

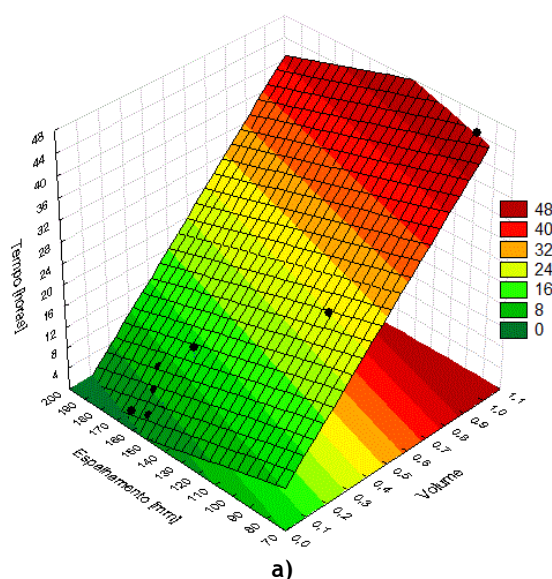
Na figura 62 observa-se para a mistura M47,5A52,5_9 cuja secagem foi realizada em estufa (40°C) que a consolidação total da pasta no troncocone ocorreu ao fim das 3 horas de ensaio, mas para a mesma mistura mas a temperatura ambiente (19 °C), a consolidação total somente ocorreu ao fim de 48 horas de ensaio. Como era de prever, o SFRC resultante da mistura M47,5A52,5_9C1 e nas mesmas condições de temperatura que o SFRC sem cimento consolidou, em menos tempo. Ao fim de 6 horas de ensaio, a pasta no molde já se encontrava consolidada.

Os resultados foram introduzidos no “Software Statistica” 7.0 (módulo DOE) e partindo das informações extrapoladas da tabela 19 (tabela ANOVA), escolheu-se o modelo estatisticamente mais significativo, para cada um dos casos analisados (figura 63 a), 63 b) e 63 c)).

Tabela 19: tabela ANOVA

Caso					Modelo			
M47,5A52,5_9 em temperatura ambiente (19°C)					“linear main effects only model”			
Factor	SS	DF	MS	F “value”	p	R ²	R _{adj}	
(1) Volume consolidado[%] (L)	194,295	1	194,2954	171,0744	0,000047	0,9969	0,9957	
(2) Espalhamento [mm] (L)	12,227	1	12,2272	10,7659	0,021927			
Caso				Modelo				
M47,5A52,5_9 em estufa (40°C)				“linear main effects only model”				
(1) Volume consolidado[%] (L)	1,155135	1	1,155135	37,87210	0,102551	0,9917	0,9752	
(2) Espalhamento [mm] (L)	0,042563	1	0,042563	1,39548	0,447207			
Caso				Modelo				
M47,5A52,5_9C1 em temperatura ambiente (19°C)				“linear main effects + 2ways model”				
(1) Volume consolidado[%] (L)	1,17198 1	1	1,171977	4,918338	0,269679	0,9839	0,9356	
(2) Espalhamento [mm] (L)	0,17840 1	1	0,178396	0,748661	0,545910			

Nas superfícies de resposta seguintes, o volume de consolidação e o espalhamento do SFRC, são apresentados em função do tempo (variável dependente).



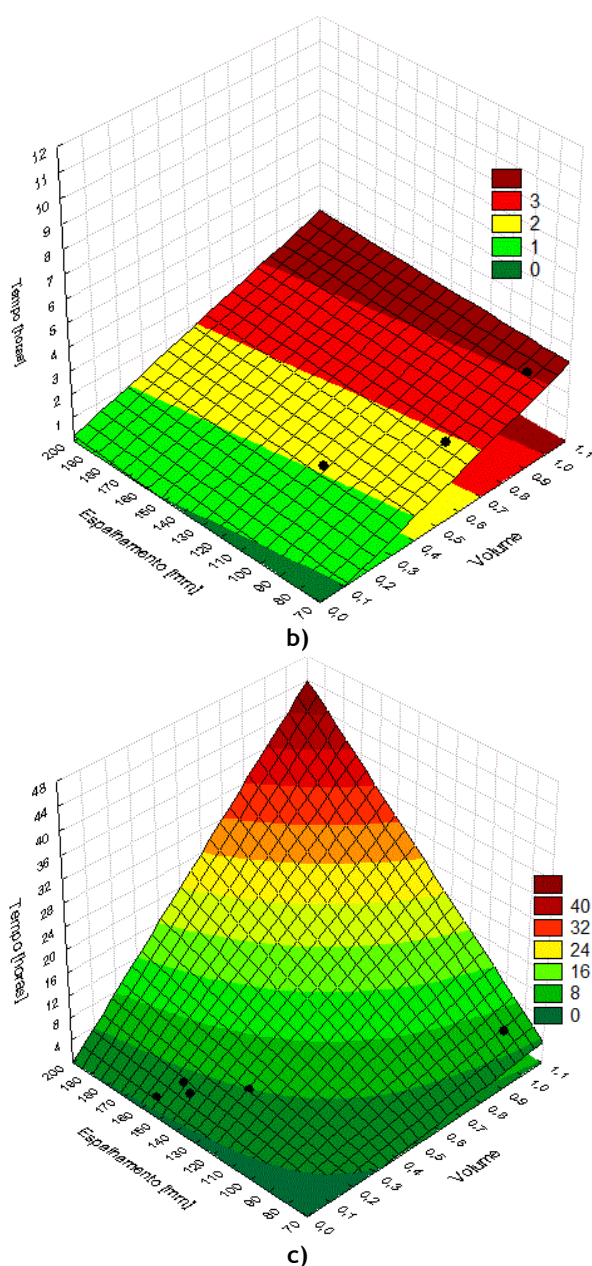


Figura 63: Superfícies de resposta para a evolução do volume consolidado relativo, em função do tempo: a) SFRC sem cimento (MA9, Temp.Amb.); b) SFRC sem cimento (MA9, em estufa (40°C)); c) SFRC com cimento (MA9C1, Temp.Amb.).

Uma das vantagens da representação dos resultados obtidos experimentalmente em função de uma superfície de resposta (figuras 63 a), 63 b) e 63 c)) é o facto de ser possível obter uma leitura de um caso não analisado experimentalmente, desde que o mesmo se encontre no intervalo da amostra analisada. Por exemplo, se quisermos saber para o 1º caso, quanto tempo demorará a pasta a solidificar 50% do molde, podemos verificar que 50% do volume do molde solidificado se encontra na faixa “laranja” que corresponde a 32 horas de repouso.

Porosidade do SFRC sem e com cimento, após sinterização

Os valores médios para a densidade aparente e “bulk density” são comparados na figura 64 para as misturas M47,5A52,5_9 e M47,5A52,5_9C1 (após 72 horas de imersão em água).

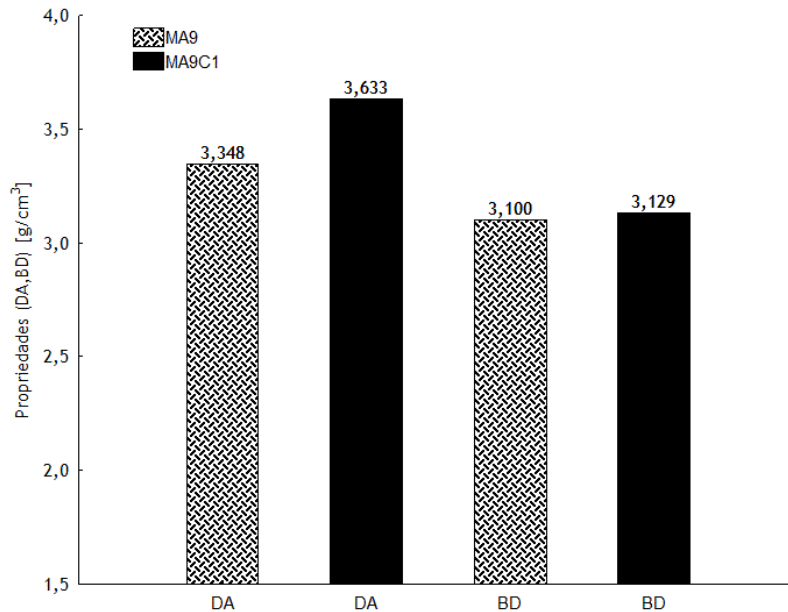


Figura 64: Propriedades do SFRC sem e com cimento: Densidade Apararente (DA), Bulk Density (BD), após 72 horas de imersão em água).

Na figura 64 observa-se que a DA e BD são significativamente inferiores na mistura otimizada sem cimento. Essa diferença é de ~8% e ~1%, respectivamente.

Os valores médios para a absorção de água e porosidade aparente são comparados na figura 65 para as misturas M47,5A52,5_9 e M47,5A52,5_9C1 (após 72 horas de imersão em água).

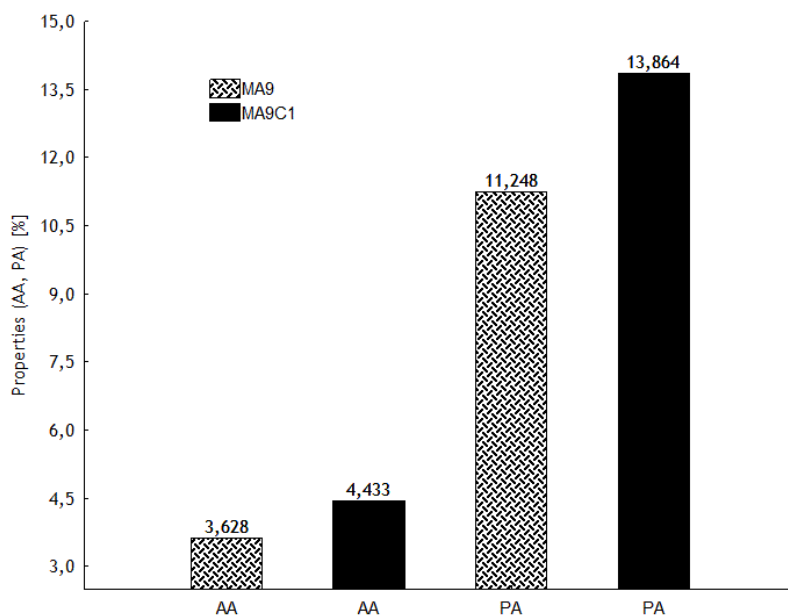


Figura 65: Propriedades do SFRC sem e com cimento (após 72 horas de imersão em água): Absorção de Água (AA) e Porosidade Apararente (PA).

Na figura 65 observa-se que a AA e PA são significativamente inferiores na mistura sem cimento. Essa diferença é de ~18% e ~19%, respectivamente.

Resistência Mecânica do SFRC sem e com cimento

Os valores médios para a resistência mecânica são comparados na figura 66 para as misturas M47,5A52,5_9 e M47,5A52,5_9C1 (material sinterizado e consolidado “verde”).

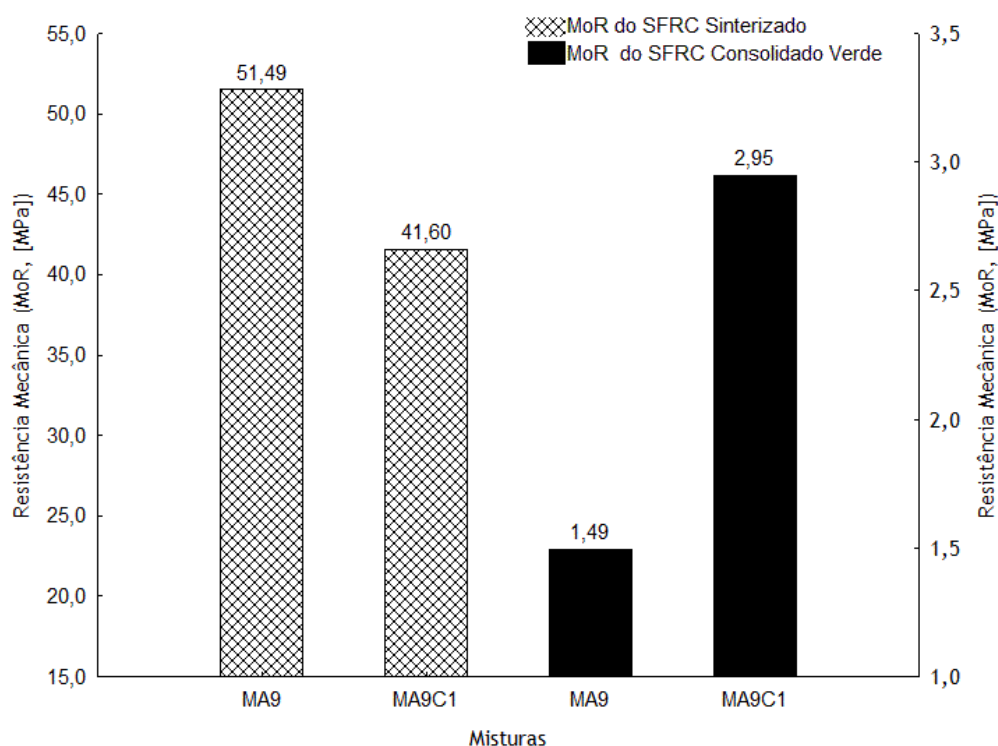


Figura 66: Resistência mecânica do SFRC sem e com cimento, em dois estados: sinterizado e consolidado “verde”.

Na figura 66 observa-se que o MoR no estado sinterizado é significativamente superior na mistura sem cimento (~19%). O mesmo não se verifica para o estado consolidado “verde” pois a mistura sem cimento apresenta um MoR significativamente inferior ao da mistura com cimento (~49,5%). Este facto pode ser justificado pela hidratação do cimento aluminoso.

Resistência Mecânica do SFRC (sem e com cimento) face ao choque térmico

Na tabela 20 apresenta-se a evolução numérica da resistência mecânica do SFRC (sem e com cimento), em função dos ciclos de choque térmico aplicados no material.

Tabela 20: Resistência Mecânica (MoR) do SFRC sem e com cimento, em função do número de ciclos de choque térmico e respectivas temperaturas.

Misturas	Temperatura [°C]	Nº de Ciclos	MoR [MPa]	Perda de MoR [%]	Perda de MoR [%]
M47,5A52,5_9	Ambiente (~20°C)	0	51,495	1º valor de referência	Não aplicável
	800	5	41,752	18,920	
		15	45,773	11,112	
	1000	5	38,082	26,047	
		15	35,133	31,774	
	1200	5	29,471	42,769	
		15	25,081	51,295	
M47,5A52,5_9C1	Ambiente (~20°C)	0	41,597	19,222	2º valor de referência
	800	5	51,358	0,266	-
		15	41,169	20,052	1,028
	1000	5	30,296	41,166	27,166
		15	29,125	43,441	29,982
	1200	5	27,918	45,784	32,883
		15	28,978	43,726	30,335

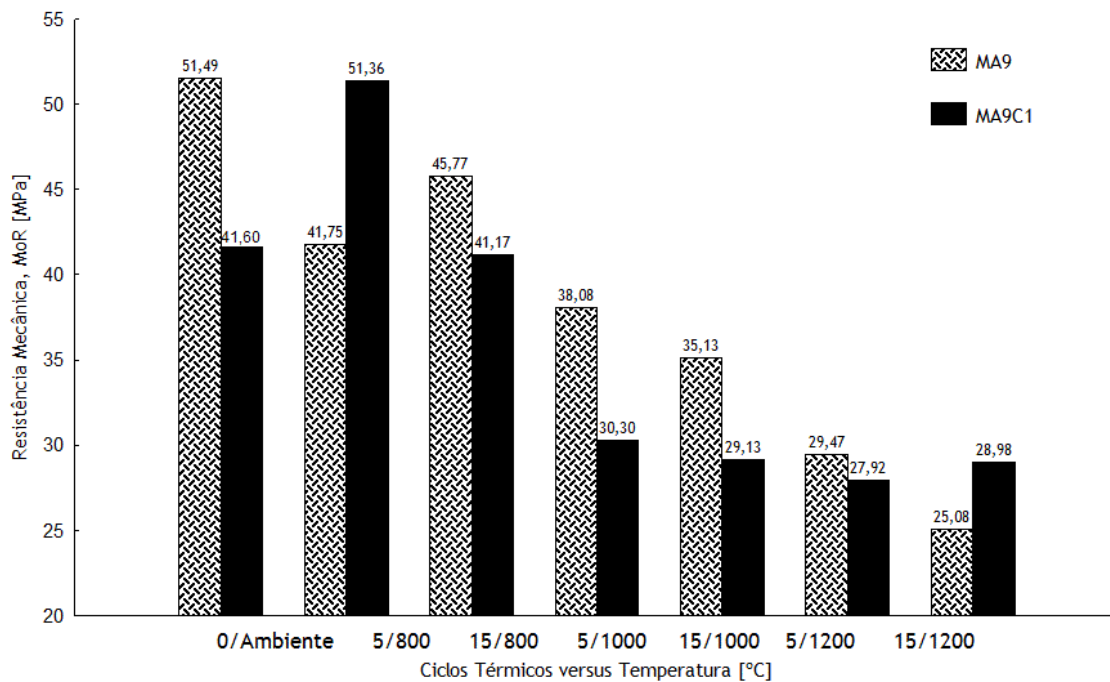


Figura 67: Resistência Mecânica (MoR) do SFRC sem e com cimento, em função dos ciclos de choque térmico e respectivas temperaturas.

Os valores médios para a resistência mecânica após a degradação do material em função dos ciclos de choque térmico aplicados, no material sinterizado, são comparados na figura 67 para as misturas M47,5A52,5_9 e M47,5A52,5_9C1. Observa-se de uma forma global que o

valor médio do MoR, em ambos os casos, diminui com o aumento da temperatura aplicada nos ciclos térmicos.

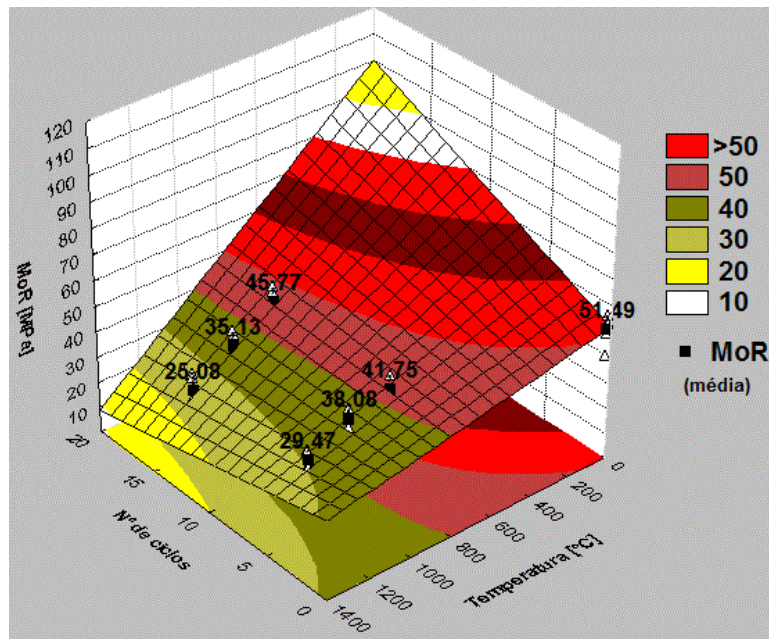
No caso mais desfavorável (15 ciclos/1200°C), a perda de MoR devido ao dano do choque térmico no material é de 51,295% e de 43,726% para as misturas M47,5A52,5_9 e M47,5A52,5_9C1, respectivamente. Note-se que este dano refere-se ao 1º valor de referência (tabela 20). Se o 2º valor de referência for considerado a perda de MoR (no caso mais desfavorável), para a mistura com cimento passa a ser de 30,335%.

Os resultados obtidos, valores médios de pelo menos cinco amostras (para cada caso) foram tratados com o auxílio do “Software Statistica”, módulo experiências com misturas *DOE*, versão 7.0. Esta ferramenta é bastante útil pois, na maioria dos casos, permite estimar o comportamento das propriedades em estudo, mesmo em situações não realizadas experimentalmente, desde que se incluam, no intervalo de dados analisados, neste caso, dentro da variação do número de ciclos (0 a 15 ciclos) e dentro do intervalo de temperaturas (0 a 1200°C).

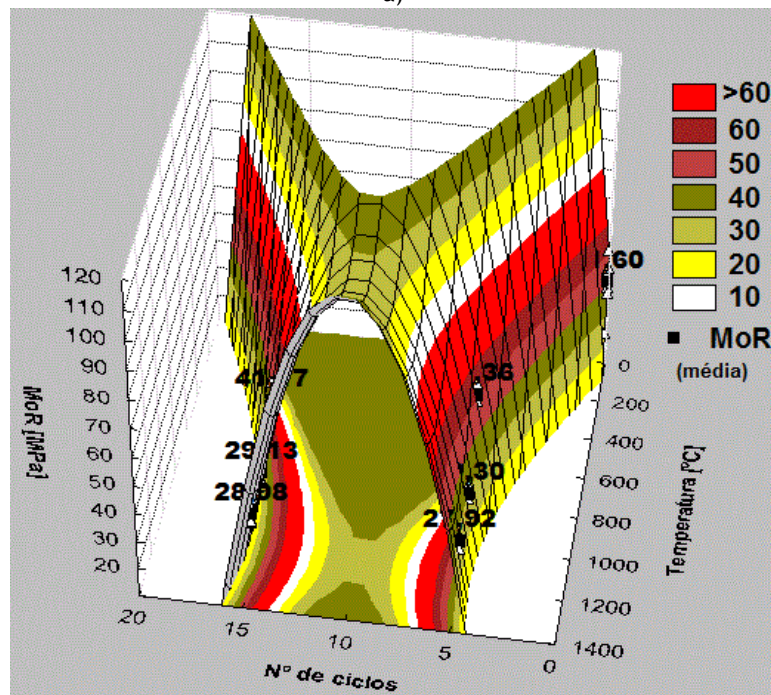
Para a quantificação da redução da resistência mecânica, em ambos os casos, os resultados foram comparados antes e após o choque térmico. Obtiveram-se as superfícies de resposta validadas (figura 68 a) e figura 68 b)) em função das informações contidas na tabela ANOVA do “Software Statistica” (tabela 21).

Tabela 21: tabela ANOVA para o estudo da degradação do MoR do SFRC (sem e com cimento), em função do choque térmico.

Caso				Modelo			
M47,5A52,5_9				“linear main effects +2-ways”			
Factor	SS	DF	MS	F “value”	p	R ²	R _{adj}
(1) Ciclos (L)	325,016	1	325,016	16,0671	0,000357	0,7993	0,7799
(2) Temperatura [°C] (L)	1856,551	1	1856,551	91,7787	0,000000		
Caso				Modelo			
M47,5A52,5_9C1				“linear/quadratic main effects +2-ways”			
(1) Ciclos (L)	535,494	1	535,4936	20,73439	0,000077	0,7563	0,7170
Ciclos (Q)	627,200	1	627,2002	24,28528	0,000026		
(2) Temperatura [°C] (L)	611,379	1	611,3789	23,67268	0,000032		
Temperatura [°C] (Q)	345,199	1	345,1986	13,36614	0,000941		



a)



b)

Figura 68: Superfícies de resposta para a evolução da resistência mecânica (MoR), em função dos ciclos térmicos e da temperatura: a) SFRC sem cimento (M47,5A52,5_9); b) SFRC com cimento (M47,5A52,5_9C1).

Nas figuras 68 a) e 68 b) é possível retirar outras informações para além das que foram obtidas experimentalmente, desde que não nos afastemos do intervalo da amostra original (casos analisados em laboratório). Assim de uma forma global observa-se que à medida que a temperatura e os ciclos térmicos aumentam, a resistência mecânica diminui, em ambos os casos (sem e com cimento).

Note-se que na obtenção das superfícies de resposta referentes ao choque térmico nos SFRC (figuras 68 a) e 68 b)), não se incluíram os dados experimentais dos 10 ciclos de choque

térmico aos 800°C, 1000°C e 1200°C. No entanto esses valores foram obtidos para a mistura M47,5A52,5_9 e a resistência mecânica média (de pelo menos 5 amostras), neste caso foi de 45,321; 38,718 e 33,033 MPa, respectivamente. Estes resultados provocaram uma certa ambiguidade e como tal foram excluídos, mas se analisar-mos, a figura 68 a) constata-se que aos 10 ciclos/800°C, 10ciclos/1000°C e 10ciclos/1200°C estima-se uma resistência mecânica de 40-50 MPa, 30-40 MPa e 20-30 MPa, respectivamente. Estes intervalos de resistência incluem os resultados obtidos experimentalmente e mencionados, com exceção do caso 10ciclos/1200°C. Mas ao analisar-mos com maior pormenor a superfície de resposta (figura 68 a)) pode-se verificar que a área “verde clara” está muito próxima da “verde-escuro”, o que leva a crer que pode ser considerado um valor um pouco superior a 30 MPa, isto é os 33,033 MPa ainda podem ser considerados “incluídos” na faixa de extrapolação dos resultados, na referida superfície de resposta.

Avaliação da degradação do SFRC sem e com cimento em função da VS

Na tabela 22 e nas figura 69 a) e 69 b) apresentam-se os resultados relativos, no âmbito da avaliação da degradação do material após o choque térmico, em função da perda da velocidade sónica no material danificado.

Tabela 22: Variação relativa da velocidade sónica (VS) do SFRC sem e com cimento, em função dos ciclos de choque térmico e respectivas temperaturas.

Misturas	Temperatura [°C]	Nº de Ciclos	VS relativo	Perda de VS [%]
M47,5A52,5_9	Amb.	0	1,000	valor de referência
	1000	5	0,9804	1,9561
		15	0,9904	0,9574
	1200	5	0,9895	1,0478
		15	0,9325	6,7452
M47,5A52,5_9C1	Amb.	0	1,000	valor de referência
	1000	5	0,9997	0,0307
		15	0,9927	0,7342
	1200	5	0,9191	8,0868
		15	-	-

(-) resultado não obtido

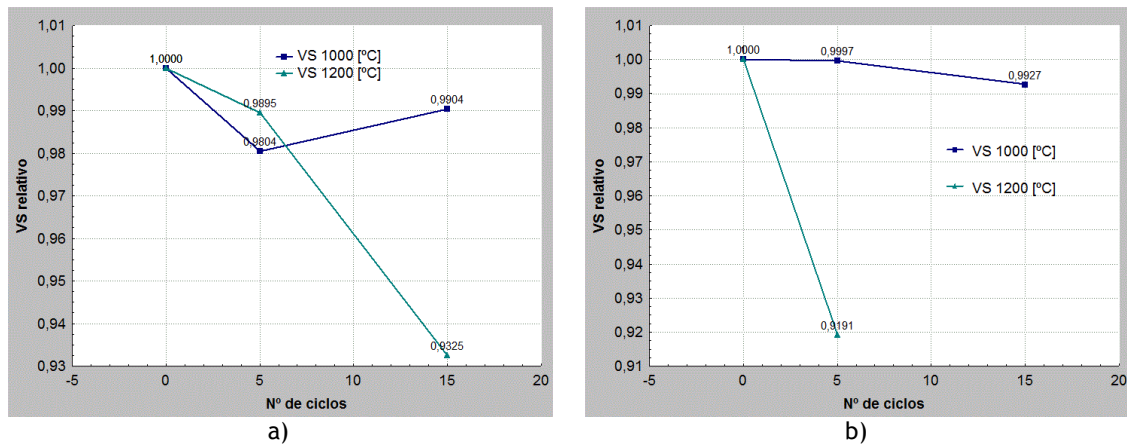


Figura 69: Variação relativa da velocidade sônica (VS), em função dos ciclos térmicos e da temperatura: a) SFRC sem cimento (MA9); b) SFRC com cimento (MA9C1).

A velocidade de propagação sônica (VS), no caso da mistura sem cimento (figura 69 a)), após 15 ciclos de choque térmico à temperatura de 1200°C mostra uma redução de 6,7452%, enquanto que no caso da mistura com cimento (figura 69 b)), após 5 ciclos à mesma temperatura, essa redução é de 8,087%.

Avaliação da degradação do SFRC sem e com cimento em função do E_{dyn}

Na tabela 23 e nas figuras 70 a) e 70 b) apresentam-se os resultados relativos, no âmbito da avaliação da degradação do material após o choque térmico, em função da perda no módulo de elasticidade dinâmico no material danificado.

Tabela 23: Variação relativa do módulo de elasticidade dinâmico (E_{dyn}) do SFRC sem e com cimento, em função dos ciclos de choque térmico e respectivas temperaturas.

Misturas	Temperatura [°C]	Nº de Ciclos	E_{dyn} relativo	Perda de E_{dyn} [%]
M47,5A52,5_9	Amb.	0	1,000	valor de referência
	1000	5	0,9612	3,8811
		15	0,9595	4,0546
	1200	5	0,9324	6,7638
		15	0,9690	3,0985
M47,5A52,5_9C1	Amb.	0	1,000	valor de referência
	1000	5	0,9435	5,6470
		15	0,9144	8,5648
	1200	5	0,9391	6,0898
		15	0,9369	6,3116

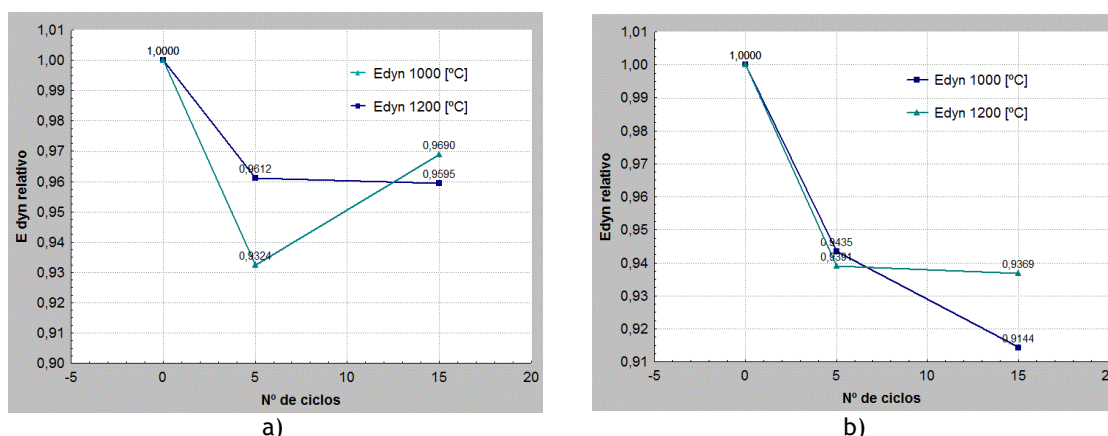


Figura 70: Variação relativa do módulo de elasticidade dinâmico (E_{dyn}), em função dos ciclos térmicos e da temperatura: a) SFRC sem cimento (MA9); b) SFRC com cimento (MA9C1).

O módulo de elasticidade dinâmico (E_{dyn}), no caso da mistura sem cimento (figura 70 a)), após 15 ciclos de choque térmico à temperatura de 1200°C apresenta uma redução de 3,099%, enquanto que no caso da mistura com cimento (figura 70 b)), a redução é de 6,312%.

Resistência mecânica a elevadas temperaturas

Na tabela 24 e na figura 71 apresentam-se os resultados obtidos experimentalmente, no âmbito da avaliação da perda de resistência mecânica com o aumento da temperatura em serviço.

Tabela 24: Resistência Mecânica (MoR) do SFRC sem e com cimento, em função do aumento da temperatura.

Misturas	Temperatura [°C]	MoR [MPa]	Perda de MoR [%]	Perda de MoR [%]
M47,5A52,5_9	Ambiente (~20°C)	51,495	1º valor de referência	Não aplicável
	300	45,298	12,035	
	600	37,508	27,161	
	900	40,049	22,228	
	1200	34,100	33,778	
	1500	20,961	59,295	
M47,5A52,5_9C1	Ambiente (~20°C)	41,597	19,222	2º valor de referência
	300	38,777	24,697	6,778
	600	37,442	27,291	9,989
	900	38,093	26,026	8,424
	1200	35,914	30,258	13,662
	1500	17,120	66,753	58,842

Os valores médios para a resistência mecânica em temperaturas elevadas, no material sinterizado, são comparados na figura 71 para as misturas M47,5A52,5_9 e M47,5A52,5_9C1.

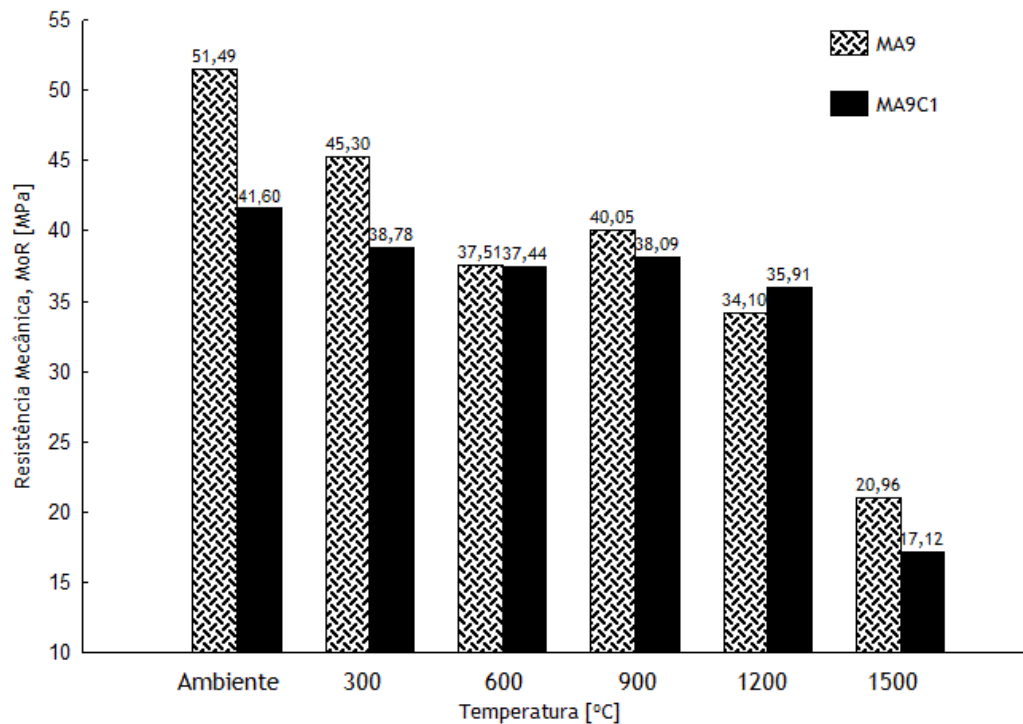


Figura 71: Resistência Mecânica (MoR) do SFRC sem e com cimento, em função do aumento da temperatura.

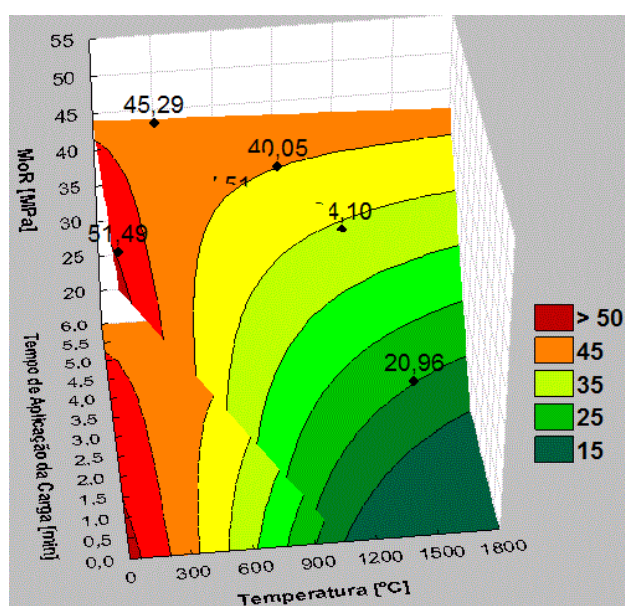
Na figura 71 observa-se de uma forma global que o valor médio do MoR, em ambos os casos, diminui com o aumento da temperatura aplicada no momento do ensaio. No caso mais desfavorável (aos 1500°C), a perda de MoR (devido ao aumento da temperatura) no material é de 59,295% e de 66,753% para as misturas M47,5A52,5_9 e M47,5A52,5_9C1, respectivamente. Note-se que este dano refere-se ao 1º valor de referência (tabela 24). Se o 2º valor de referência for considerado a perda de MoR (no caso mais desfavorável), para a mistura com cimento passa a ser de 58,842%.

Na figura 71 é possível também verificar que o SFRC sem cimento (mistura M47,5A52,5_9) tem tendência para apresentar um desempenho melhor em elevadas temperaturas (1500°C), pois a perda de MoR, quando comparada com a do SFRC com cimento, é ~18,32% menor.

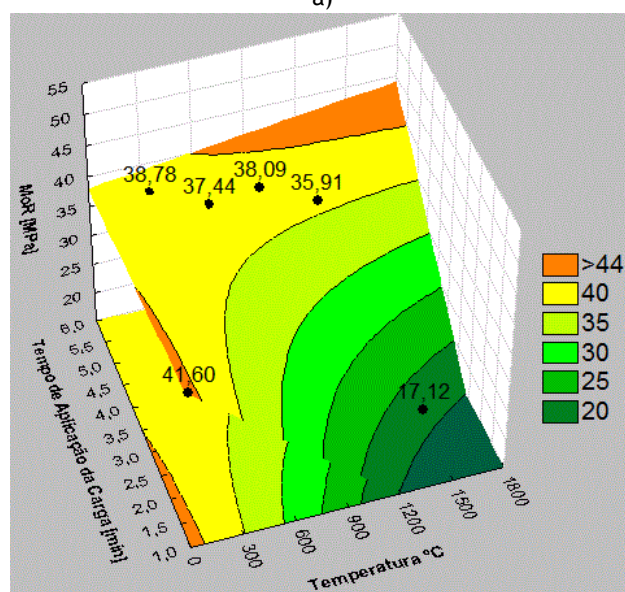
Os resultados obtidos (tal como se fez no caso do choque térmico) foram tratados com o auxílio do “Software Statistica”, módulo experiências com misturas DOE, versão 7.0. Do “software” obtiveram-se as superfícies de resposta validadas da quantificação da redução da resistência mecânica, em ambos os casos (figuras 72 a) e 72 b)), em função das informações contidas na tabela ANOVA do “software” (tabela 25).

Tabela 25: tabela ANOVA para o estudo da evolução da resistência mecânica (HMoR) do SFRC (sem e com cimento), em função da elevação da temperatura de ensaio.

Caso				Modelo			
M47,5A52,5_9				“linear main effects +2-ways”			
Factor	SS	DF	MS	F “value”	p	R ²	R _{adj}
(1) Temperatura [°C] (L)	1628,000	1	1628,000	89,71204	0,000000	0,8504	0,8344
(2) Tempo [min] (L)	439,260	1	439,260	24,20572	0,000035		
Caso				Modelo			
M47,5A52,5_9C1				“linear main effects +2-ways”			
(1) Temperatura [°C] (L)	741,163	1	741,1630	34,98062	0,000002	0,7815	0,7589
(2) Tempo [min] (L)	742,367	1	742,3669	35,03744	0,000002		



a)



b)

Figura 72: Superfícies de resposta para a evolução da resistência mecânica (MoR), em função da elevação da temperatura, no ensaio: a) SFRC sem cimento (MA9); b) SFRC com cimento (MA9C1).

Nas figuras 72 a) e 72 b) é possível retirar outras informações para além das que foram obtidas experimentalmente, desde que não nos afastemos do intervalo da amostra original (casos analisados em laboratório). Assim de uma forma global observa-se que à medida que a temperatura de ensaio aumenta, a resistência mecânica diminui, assim como, o tempo de aplicação da carga. Observa-se também nas figuras 72 a) e 72 b) que um bom desempenho mecânico (> 40 MPa) encontra-se para temperaturas até os 300°C . Para temperaturas elevadas entre os 1200 a 1500°C esse desempenho passa para ~ 20 MPa, em ambos os casos (sem e com cimento).

Microestruturas

As microestruturas (antes e após os ciclos térmicos) do material sinterizado, para as misturas M47,5A52,5_9 e M47,5A52,5_9C1 (caso mais desfavorável (15 ciclos a 1200°C) são apresentadas nas figuras 73 a), 73 b), 74 a) e 74 b). Com o auxílio destas figuras é possível visualizar o mecanismo inerente da degradação do SFRC, em função dos ciclos térmicos aplicados. Antes do SFRC sofrer os ciclos térmicos (figuras 73 a) e 73 b)), não se observam micro fissuras quer na zona da matriz quer na zona de interface entre a matriz e o agregado.

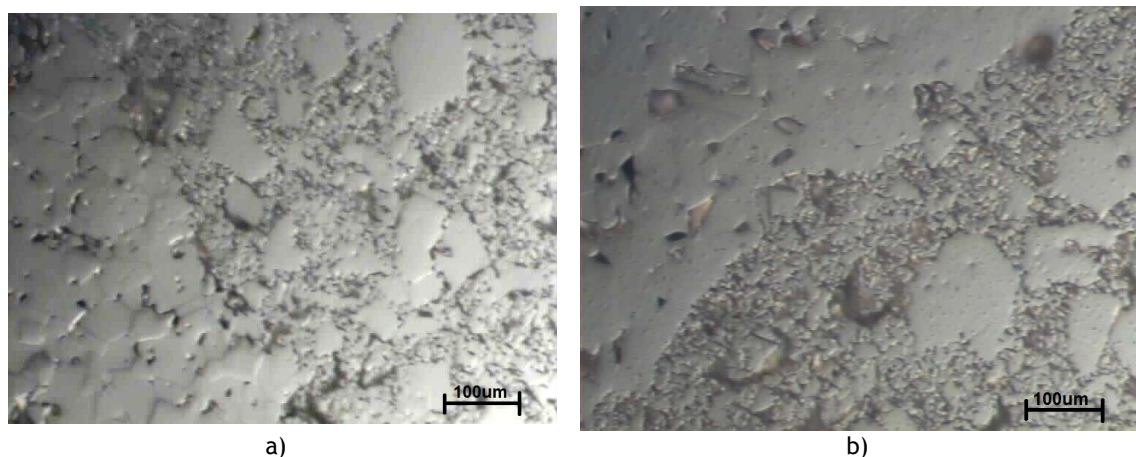


Figura 73: Imagens do SFRC sinterizado sem ciclos térmicos: a) MA9; b) MA9C1.

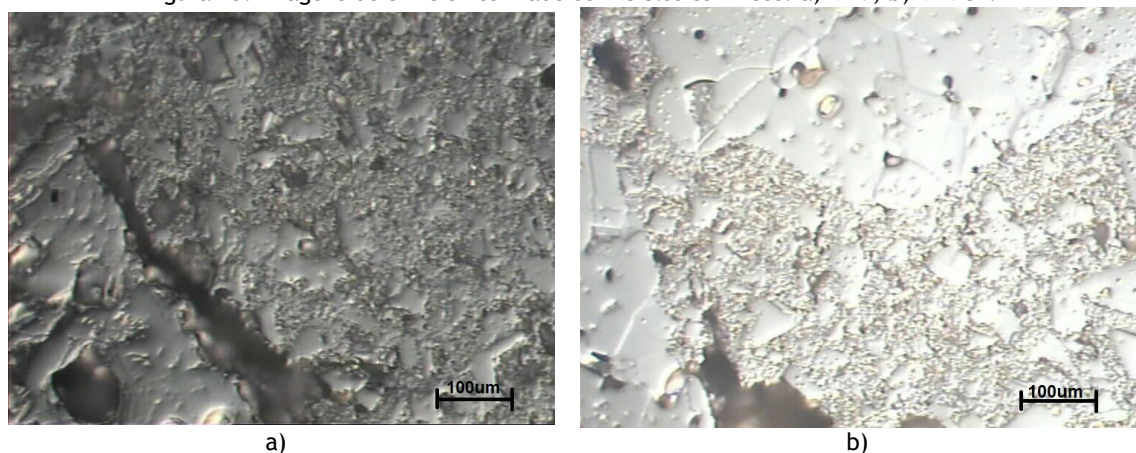


Figura 74: Imagens do SFRC sinterizado com 15 ciclos térmicos aos 1200°C : a) MA9; b) MA9C1.

Nas microestruturas do material danificado (figura 74 a) e 74 b)) observam-se micro fissuras na zona da matriz e também na zona de interface entre a matriz e o agregado. Nas partículas do agregado não se observam micro fissuras.

Observa-se ainda, na figura 74 b) um número de microfissuras significativamente superior aos da figura 74 a), o que pode explicar o melhor comportamento do SFRC com cimento ao choque térmico (no caso inicial 5 ciclos aos 800°C), em função do mecanismo de recuperação do material⁽¹⁵⁸⁾. Já no caso do SFRC sem cimento este revela uma microestrutura com poros finos o que auxilia a dissipação das tensões térmicas (melhor resistência ao choque térmico), na globalidade do ensaio efectuado.

Refractariedade sob carga

A avaliação do comportamento do SFRC (sem e com cimento) a temperatura elevada sujeito a uma carga aplicada foi realizado em ensaios de sinterização assistida ou refractariedade sob carga, nos quais o material foi mantido durante 5 horas à temperatura de 1500°C sob uma carga de compressão de 0,02 MPa.

Na figura 75 apresenta-se a evolução da deformação do SFRC (sem e com cimento), durante todo o processo de sinterização.

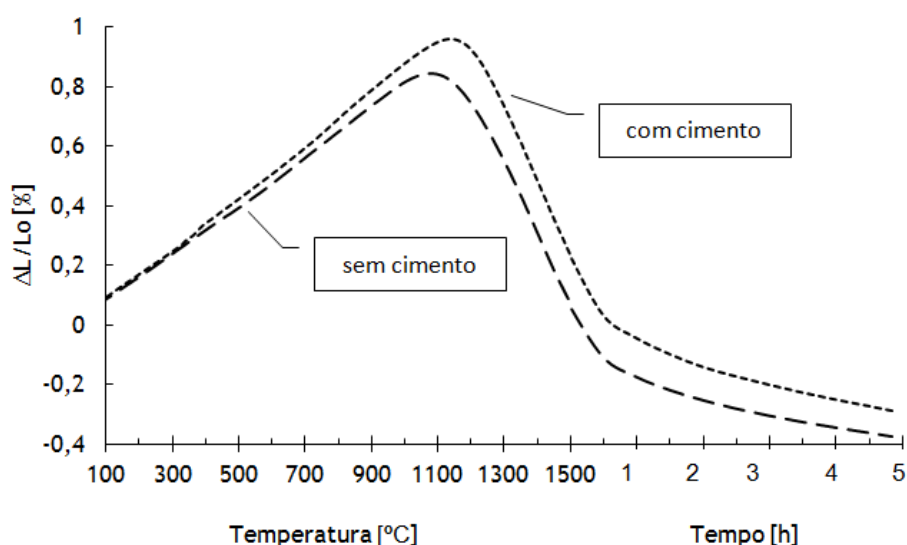


Figura 75: Expansão linear das amostras (MA9 (sem cimento) e MA9C1 (com cimento)) durante a sinterização assistida (após a temperatura atingir 1500°C manteve-se um patamar durante 5 horas).

Os valores médios para a expansão linear das amostras cilíndricas, em função do tempo e do aumento da temperatura durante o ensaio, são comparados na figura 75 para as misturas M47,5A52,5_9 (sem cimento) e M47,5A52,5_9C1 (com cimento). Observa-se de uma forma global que a expansão linear percentual é ligeiramente superior (~0,2%) no SFRC com cimento.

Na figura 76 apresenta-se a taxa de expansão das amostras cilíndricas, em função do tempo e do aumento da temperatura durante o ensaio, para as misturas M47,5A52,5_9 (sem cimento) e M47,5A52,5_9C1 (com cimento).

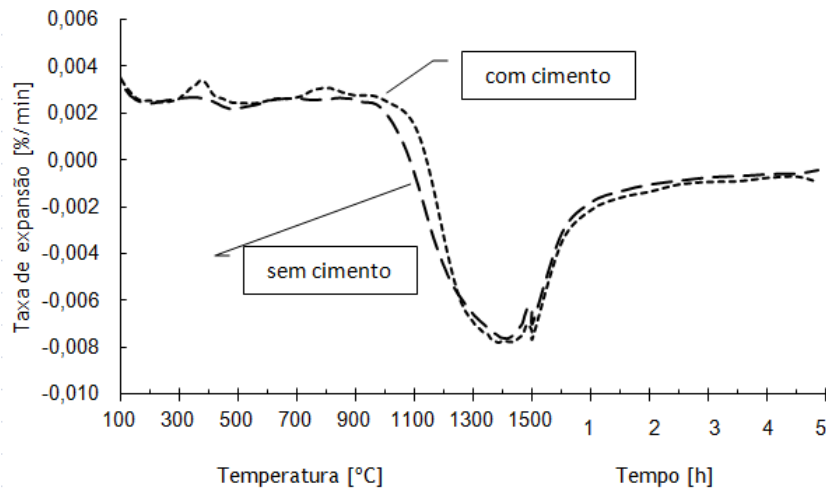


Figura 76: Taxa de expansão das amostras (MA (sem cimento) e MAC1 (com cimento)) durante a sinterização assistida (após a temperatura atingir 1500°C manteve-se um patamar durante 5 horas).

Os resultados obtidos (assim como se fez no caso do choque térmico e MoR em elevadas temperaturas) foram tratados com o auxílio do “Software Statistica”, módulo experiências com misturas DOE, versão 7.0. Do “software” obtiveram-se as superfícies de resposta validadas da expansão linear, em ambos os casos (figuras 77 a) e 77 b)), em função das informações contidas na tabela ANOVA do “software” (tabela 26).

Tabela 26: tabela ANOVA para o estudo da expansão linear do SFRC (sem e com cimento), em função do tempo e temperatura de ensaio.

Caso				Modelo			
M47,5A52,5_9				“linear/quadratic main effects +2-ways”			
Factor	SS	DF	MS	F “value”	p	R ²	R _{adj}
(1) Temperatura [°C] (L)	1,51226	1	1,512260	206,1912	0,000000	0,9563	0,9556
Temperatura [°C] (Q)	1,74142	1	1,741418	237,4361	0,000000		
(2) Tempo [min] (L)	1,48028	1	1,480280	201,8308	0,000000		
Tempo [min] (Q)	0,89016	1	0,890163	121,3705	0,000000		
Caso			Modelo				
M47,5A52,5_9C1			“linear/quadratic main effects +2-ways”				
(1) Temperatura [°C] (L)	1,57224	1	1,572243	169,0495	0,000000	0,9442	0,9433
Temperatura [°C] (Q)	1,99825	1	1,998247	214,8540	0,000000		
(2) Tempo [min] (L)	1,55905	1	1,559045	167,6305	0,000000		
Tempo [min] (Q)	1,24205	1	1,242048	133,5465	0,000000		

Nas figuras 77 a) e 77 b) apresentam-se as superfícies de resposta do tipo “Standard” que mostram a evolução da expansão linear ($\Delta L/L_0$), em função da temperatura e do tempo de ensaio.

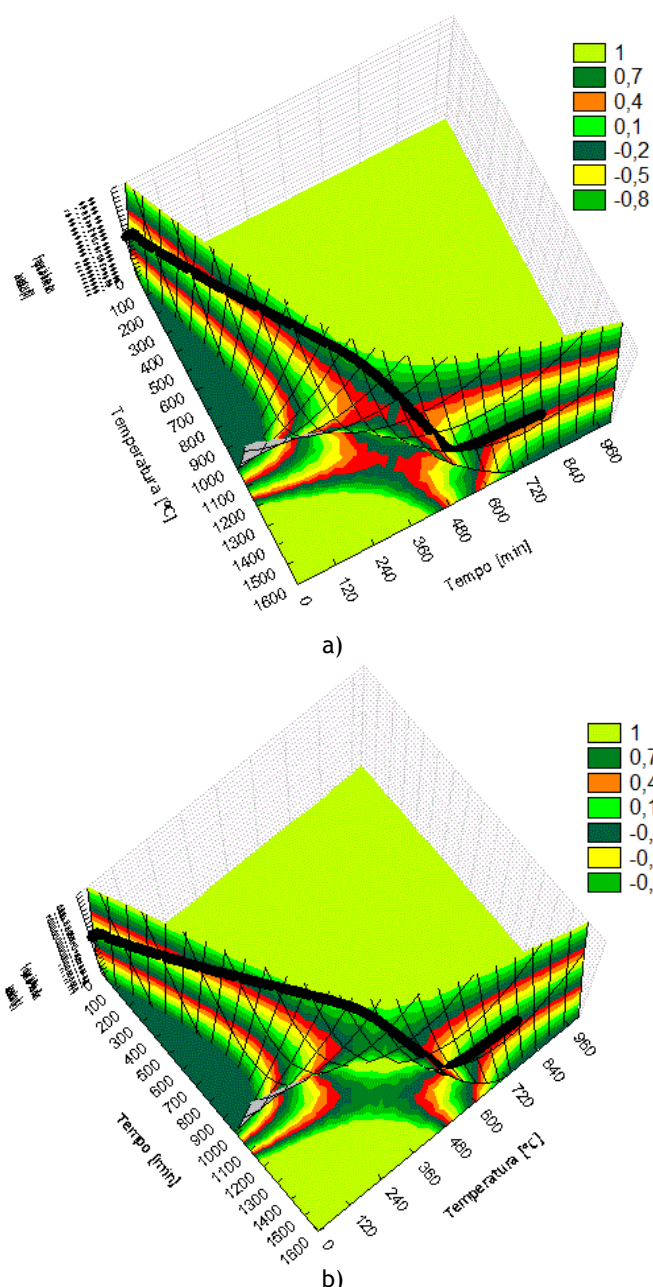


Figura 77: Superfícies de resposta para a evolução da expansão linear ($\Delta L/L_0$), em função da temperatura e do tempo de ensaio (RUL): a) SFRC sem cimento (MA9); b) SFRC com cimento (MA9C1).

Observa-se de forma global que em ambos os casos e com o aumento da temperatura no ensaio existe aumento da expansão linear das amostras. Essa expansão é menor no SFRC sem cimento (figura 77 a)), mas não significativa. No entanto, estes resultados não podem ser considerados representativos numericamente, mas sim de forma qualitativa pois o número de amostras analisadas foi menor que cinco, existindo necessidade de num trabalho futuro esta propriedade ser avaliada de forma mais exaustiva.

CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões sobre o trabalho desenvolvido, as críticas positivas e negativas que favoreceram ou limitaram as conclusões finais e sugerem-se linhas directrizes para trabalhos futuros que contribuam para melhor compreender os resultados obtidos.

Conclusões sobre os resultados

Após a exposição detalhada do trabalho realizado que consta nos capítulos anteriores, nomeadamente, dos resultados experimentais das diferentes fases:

- 1ª fase - diminuição do teor de matriz para o SFRC;
- 2ª fase - optimização do agregado do SFRC;
- 3ª fase - SFRC optimizado versus SFRC com 1% de cimento;

Posteriormente a fase de validação, apresentam-se neste capítulo as principais conclusões dele extraído.

Para promover a elevada fluidibilidade dos betões refractários é necessário ter em atenção dois factores revelantes: - o efeito lubrificante do teor de água adicionada (água adsorvida + água livre); - a distribuição granulométrica promovendo uma reduzida interferência entre as partículas. No entanto, quando o teor de água adicionado às misturas é constante (28 mg/m^2), é a distribuição granulométrica da mistura global (matriz + agregado) que controla as propriedades do SFRC enquanto pasta (incluindo a fluidez).

Para uma distribuição granulométrica com matriz de composição fixa ($q_{\text{matriz}} = 0,22$) e adição de água constante (28 mg/m^2) determinou-se a razão óptima entre a matriz e o agregado: matriz = 47,5% e agregado = 52,5%. Com esta relação garante-se: - boa resistência mecânica após sinterização ($\text{MoR} > 38 \text{ MPa}$) e boa fluidez da pasta fresca ($\text{IF} > 80\%$). Mas é necessário respeitar a condição: a $\text{SSA}_{\text{mistura}}$ deve ser $\geq 2,215 \text{ m}^2/\text{g}$.

Recorrendo-se a um simplex de 10 pontos, misturas com $\text{SSA} \geq 2,215 \text{ m}^2/\text{g}$ e uma razão matriz/agregado de 47,5%/52,5%, respectivamente, determinou-se a composição granulométrica para o agregado composto por classes de alumina comerciais, que simultaneamente permitam a obtenção de pastas de elevada fluidez ($\text{IF} \cong 130 \%$) e quando consolidadas e sinterizadas apresentam, elevada resistência mecânica ($\text{MoR} \cong 51,50 \text{ MPa}$), equações 39 e 40. Obtendo-se a composição apresentada na tabela 6 para a mistura M47,5A52,5_9. Desta forma optimizou-se a composição de um betão refractário auto-escoante de 100% alumina. Outras propriedades da mistura optimizada podem ser consultadas nas tabelas 12, 13, 17, 18, 20, 22, 23 e 24.

Os ensaios de reologia validaram os resultados obtidos em função da metodologia de optimização, através de experiências com misturas e superfícies de resposta, usando como parâmetro de controlo o índice de fluidez. Desta forma, validou-se também o modelo matemático adoptado uma vez que um dos requisitos para a validação, o “Ftest”, não verificou. A mistura (matriz + agregado) optimizada (M47,5A52,5_9) apresenta um “gap-size”

ou descontinuidade na distribuição granulométrica das partículas (figura 54) entre a matriz e o agregado necessária para garantir a diminuição da interferência interparticular e promoção das propriedades relacionadas.

A utilização do planeamento de experiências com misturas e o uso da metodologia de superfícies de respostas possibilitaram o cálculo de modelos de regressão que descrevem, em função das proporções das matérias-primas e para as mesmas condições de processamento, o índice de fluidez e o módulo de ruptura do SFRC. Esta técnica pode ser utilizada para seleccionar as melhores combinações de três matérias-primas (neste caso para o agregado) para a produção de corpos refractários com propriedades específicas.

Uma vez validadas estas superfícies de resposta, foi possível uma nova abordagem com o objectivo de relacionar as várias propriedades entre si. Esta análise, realizada com o auxílio da metodologia de superfícies de resposta do tipo “standard”, permitiu estimar o comportamento do SFRC em estudo (resistência ao choque térmico, MoR a elevadas temperaturas e refractariedade sob carga) em quaisquer situações, desde que incluídas no intervalo de dados analisados, sem a necessidade de determinação experimental. Esta abordagem permite um aumento na abrangência, eficiência e na confiabilidade dos resultados obtidos, requerendo menos tempo, recursos humanos e materiais.

Após a obtenção da composição óptima (tabela 6) para a mistura M47,5A52,5_9 de 100% alumina (sem cimento), auto-escoante constituída por classes de agregado comerciais realizou-se uma análise comparativa de modo a averiguar o efeito da substituição de 1% da classe de alumina reactiva (matriz) por 1% de cimento de aluminato de cálcio, mistura M47,5A52,5_9C1 (tabela 7).

Nas tabelas 27, 28 e 29 apresentam-se resumidamente as principais propriedades finais para as misturas M47,5A52,5_9 (sem cimento) e M47,5A52,5_9C1 (com cimento).

Tabela 27: Resumo das principais propriedades do SFRC optimizado, sem e com cimento.

Misturas	FI [%]	Tempo de Presa [h]	RL [%]	PM [%]	MoR [MPa]	DA [g/cm ³]	BD ₇₂ * [g/cm ³]	AA ₇₂ * [%]	PA ₇₂ * [%]
M47,5A52,5_9	130,921	48	1,506	0,579	51,495	3,348	3,100	3,628	11,248
M47,5A52,5_9C1	105,782	6	0,891	0,460	41,597	3,633	3,129	4,433	13,864

*após 72 horas de saturação em água

Tabela 28: Continuação do resumo das principais propriedades do SFRC optimizado, sem e com cimento.

Misturas	Densidade de empacotamento [g/cm ³]			
	Pós Secos	Pasta	Consolidado Verde	Consolidado Sinterizado
M47,5A52,5_9	2,666	3,305	3,203	3,489
M47,5A52,5_9C1	2,310	3,427	3,182	3,633

Tabela 29: Continuação do resumo das propriedades do SFRC otimizado, sem e com cimento.

Misturas	MoR [MPa] “verde”	MoR [MPa] Sinterizado	MoR [MPa] Sinterizado com Choque térmico 15 ciclos/1200°C	MoR [MPa] Sinterizado aos 1500°C
M47,5A52,5_9	1,49	51,495	25,081	20,961
M47,5A52,5_9C1	2,95	41,597	28,978	17,120

Demonstrou-se assim que a técnica de optimização usando experiências com misturas apresenta elevadas vantagens e que a composição do material refractário de 100% alumina é uma alternativa viável mesmo em condições severas (choque térmico e resistência a alta temperatura).

Propostas para trabalhos futuros

Nos parágrafos seguintes são destacadas algumas das questões mais importantes a abordar em desenvolvimentos futuros no estudo das propriedades do SFRC.

Em algumas amostras das microestruturas analisadas verifica-se que o processo de sinterização não está completo, o que é indicador que o ciclo de sinterização adoptado pode ser ajustado. Sugere-se que o patamar de temperatura de sinterização se mantenha por 90 minutos, mas que a temperatura seja elevada em 50°C, isto é, manter os corpos de prova durante 90 minutos, mas a uma temperatura de 1650°C.

A análise das microestruturas e o estudo dos mecanismos de degradação do SFRC, em função dos ciclos térmicos pode ser completado de forma mais exhaustiva (após os ciclos térmicos) do material sinterizado, para a mistura M47,5A52,5_9, não só no caso mais desfavorável (15 ciclos a 1200°C), mas para todos os ciclos térmicos aplicados ao material. Com as metades dos corpos de prova já danificados (sujeitas a choque térmico), que se encontram guardadas e catalogadas. Esta análise pode permitir a identificação de fases, formação de compostos e início de formação de micro fissuras e propagação de fendas. Este será um passo fundamental para a compreensão dos mecanismos de degradação do SFRC optimizado.

As constantes elásticas necessárias para a aplicação de um material refractário no projecto estrutural de revestimentos metalúrgicos, são o módulo de Young E , o módulo de corte G e o coeficiente de Poisson ν . Neste caso optou-se por determinar o módulo elástico dinâmico do SFRC em função da técnica da medição da velocidade ultra sónica nos corpos de prova. No entanto, o equipamento utilizado neste tipo de teste apresenta limitações para as dimensões dos corpos de prova utilizados (transdutores de maior diâmetro do que as faces laterais das

amostra analisadas, o que induziu a alguns erros de leitura). Recomenda-se a utilização da metodologia desenvolvida por *Posarac e Dimitrijevic*⁽¹⁵¹⁾.

Durante a campanha experimental foi observado um fenómeno em alguns corpos de prova, principalmente nos de geometria cilíndrica (produzidos para os ensaios de refractariedade sob carga), caracterizado pelo aparecimento de zonas vazias (ocas) após a secagem em temperatura ambiente. Estes vazios também são denominados de “chochos”, figura 78.

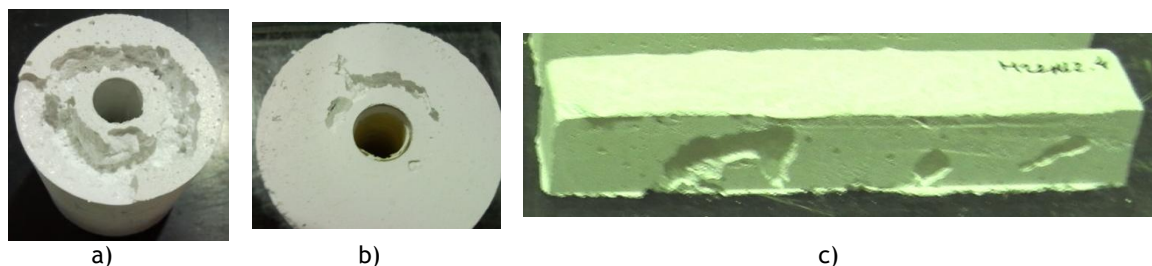


Figura 78: Fenómeno “chochos” observado em alguns corpos de prova após secagem em temperatura ambiente: a) e b) faces superiores dos corpos de prova cilíndricos com “chochos” que inutilizaram o material; c) “chochos” num corpo de prova de geometria rectangular.

De modo a obter-se uma estimativa do fenómeno descrito da existência de regiões vazias (formação de “chochos”) e da sua dependência do volume total do corpo de prova e da área de exposição ao ar (área de secagem) procedeu-se a uma caracterização (adicional ao que estava previsto). Para tal foram realizadas algumas leituras com amostras de geometria cilíndricas e rectângular. Os resultados obtidos podem ser consultados na tabela 30.

Tabela 30: Outras propriedades do SFRC otimizado, sem e com cimento.

Misturas	Geometria do corpo de prova	Redução do volume aparente [%]	Relação entre o volume total do corpo de prova e a área de exposição ao ar [cm ³ /cm ²]	Volume real do corpo de prova consolidado [%]
M47,5A52,5_9	cilíndrica	9	4,54	91
	rectângular	7,5	2,45	93
M47,5A52,5_9C1	cilíndrica	6,7	4,66	93
	rectângular	5,5	2,51	95

Os resultados da tabela 30 demonstram a clara dependência da área de exposição no processo de secagem e consequente consolidação do corpo. Observou-se ainda que quanto maior a área exposta do material no processo de secagem menor é o volume de “chochos” formado. É possível ainda verificar que a presença de cimento aluminoso (1%) aumenta o volume real do corpo consolidado.

Uma das soluções apontadas para a resolução dos “chochos” é a adição de aditivos densificadores nas misturas, que não prejudiquem a refractariedade do sistema. Por exemplo um electrólito. Se a classe de Alumina Reactiva CT SG for a responsável pela ligação entre os

constituintes da mistura global e se considerarmos que a matriz se comporta como um fluido, é possível controlar este fenómeno em função do controlo da reologia do sistema. Mas para tal é necessário estudar a mobilidade electroforética e o potencial zeta.

Aquando da verificação dos “chochos” estes surgiram mais frequentemente na área exposta. No caso em que não existe ligante (CAC) a consolidação é apenas resultante de um fenómeno físico, na realidade a consolidação inicia-se pela área de exposição e parece existir uma clara dependência da atmosfera envolvente, por isso recomenda-se o estudo das reacções de hidratação da composição sem e com cimento. Pois, no presente trabalho demonstrou-se que a adição de 1% de cimento altera as propriedades da pasta fresca (FI, viscosidade, Tempo de consolidação, etc) e o entendimento das reacções de hidratação antes da sinterização pode auxiliar a resposta deste fenómeno.

Do ponto de vista de tratamento de resultados, também é possível incluir os resultados obtidos neste trabalho de investigação no “Software Statistica” e utilizar esta ferramenta de forma inversa, isto é, para além de se realizar a validação dos resultados experimentais de forma a obter informações para outras misturas além das preparadas em laboratório (desde que incluídas no intervalo experimental), é possível calcular a formulação granulométrica de uma mistura que apresente, em modo de previsão, propriedades ainda melhores que as que foram reportadas neste trabalho para a mistura otimizada (M47,5A52,5_9), sendo necessário depois validar laboratorialmente as propriedades da mistura de previsão.

A caracterização no SFRC pode ser ampliada através de outros ensaios, em função de requisitos funcionais de potenciais aplicações, bem como através da determinação de propriedades que permitam uma análise comparativa com outros materiais concorrentes.

Assim, é relativamente comum a realização de testes de compressão diametral (“teste brasileiro”) em materiais refractários. Caso o refractário tenha como potencial aplicação: fornos com cargas abrasivas, como é o exemplo, os altos-fornos siderúrgicos e os fornos rotativos dos cimentos, recomenda-se a avaliação da resistência à abrasão. O valor da resistência à compressão a frio é indicativo da resistência à abrasão⁽³⁾.

Em revestimentos de caldeiras com queima de coque e a gás recomenda-se a avaliação da permeabilidade. A permeabilidade do material depende da quantidade de poros abertos, comunicantes, que podem conduzir gases⁽³⁾.

No caso de o refractário poder ser aplicado nos revestimentos dos fornos é necessário avaliar a dissolução e volatilização de forma a evitar possíveis contaminações dos materiais que poderão ser processados em fornos revestidos com o material neste estudo, analisado.

Em revestimento de fornos eléctricos é necessário avaliar as propriedades eléctricas. A temperaturas baixas, quase todos os refractários são bons isolantes eléctricos (dieléctricos). No entanto se existirem impurezas nas matéria-primas utilizadas no fabrico do refractário, a resistência eléctrica do material pode ser afectada.

Em contacto com vidros em fusão, metais e escórias líquidas e gases provenientes de combustíveis e suas cinzas estão sujeitos a acção erosiva das matérias-primas. Este facto pode comprometer a resistência do material, pois este deve resistir às reacções de corrosão pois, caso contrário, colapsarão⁽³⁾. Nesse âmbito é necessário avaliar a reacção do material à corrosão química.

A caracterização da refractariedade sob carga sugere um fenómeno ao qual poderá estar associada uma energia de activação, pelo que seria interessante estudar esta propriedade utilizando cargas variáveis.

Analogamente, seria interessante avaliar a resistência ao choque térmico em termos de propriedades que o afectam: efeito da porosidade, difusividade térmica, condutividade térmica e resistência mecânica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Einstein, A.-“*Mein Weltbild*”, Europa Verlag, Zurich, 1953. Texto traduzido por: Andrade, H.P.-“*Como vejo o mundo*”, 11ª edição, Rio de Janeiro, Brasil.
Gramaticanet.*Como vejo o mundo*. Acedido em 01/09/2011, em:
<http://www.gramaticanet.com.br/documents/comovejoomundoEinstein-www.gramaticanet.com.br.pdf>
- [2] Silva, A.M.P.-“*Modelação Estatística da Composição Granulométrica de um Betão Refractário de Alumina Auto-Escoante sem Cimento*”, Tese de Doutoramento em Engenharia Mecânica, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal, 2006.
- [3] Segadães, A.M.B.-“*Refractários*”, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 1997.
- [4] DIOGO, A.-“*Perspectivas Sobre a Utilização Racional de Energia no Sector da Cristalaria - a Utilização de Gás Natural*”, Relatório Interno, Centro de Estudos em Inovação, Tecnologia e Políticas de Desenvolvimento, Departamento de Engenharia Mecânica, Instituto Superior Técnico, Lisboa, Portugal, Julho, 2000.
- [5] Fumo, D.A.-“*Cimentos em betões refractários LCC e ULCC: Síntese. Mecanismos de hidratação e interacção com os microenchedores*”, Tese de Doutoramento em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 1997.
- [6] Myhre, B.-“*Tabular Alumina Based Refractory Castables*”, 98th Annual Meeting of the American Ceramic Society, Indianapolis, USA, April, 1996.
- [7] Hughes, G.; Yoder, P.L.-“*The Effect of Groundmass Chemistry on the Bonding Matrix of Reduced Lime Refractory Castables*”, Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR), Aachen, Germany, 1991, pp.254-258.
- [8] Johnson, R.C.-“*Today State of the art of Refractory Systems*”, Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR), Sao Paulo, Brazil, 1993, pp. 539-548.
- [9] Pesquisa Google. *Aplicações*. Acedido em: 07/07/11, em: <http://www.abrigada.com>.
- [10] Pesquisa Google. *Aplicações*. Acedido em: 07/11, em:
<http://www.abrigada.com/Pdfs/CatNMold.pdf>.
- [11] Pesquisa Google. *Aplicações*. Acedido em: 07/07/11, em: <http://www.fundipor.pt/>.
- [12] Pesquisa Google. *Aplicações*. Acedido em: 07/07/11, em: <http://www.ceramica-liz.pt/>.
- [13] Pesquisa Google. *Aplicações*. Acedido em: 07/07/11, em: <http://www.lizmontagens.pt>.
- [14] *Revista da Secil* (companhia geral de cal e cimento).-“*Um pó que resiste ao tempo*”, Cibra e Maceira-Liz, Lisboa, Janeiro de 2001.
- [15] Pinto, D.G.-“*Contribuição para a Utilização de Betão de Alta Resistência em Vigas Estruturais*”, Tese de Mestrado (pré-bolonha), Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal, Março 2007.
- [16] Stanley, C.C.-“*Highlights in the History of Concrete*”, British Cement Association, Crowthorne, Berks, United Kingdom, 1986.

- [17] British Patent (BP 5022).-“*An Improvement in the Modes of Producing an Artificial Stone*”, Joseph Aspdin, October, 1824.
- [18] Armstrong, A.-“*The economy of Kent 1640-1914*”, ISBN 085 1155820, Great Britain, First published 1995.
- [19] Chatelier, H.-“*Experimental Research on the Composition of Hydraulic Mortars*”, PhD Thesis, Sorbonne University, Paris, 1887.
- [20] Okamura, H.; Ouchi, M.-“*Self-Compacting Concrete: Development, Present Use and Future (keynote lectures)*”, Proceedings of the 1st International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete, ISBN: 2-9121143-09-8, Sweden, September, 1999, pp.3-14.
- [21] Okamura, H.; Ozawa, K.; Ouchi, M.- “*Self-Compacting Concrete*”, Structural Concrete: Journal of the fib, V.1, March, 2000, pp.3-17.
- [22] Okamura, H.-“*Ferguson Lecture for 1996: Self-compacting high-performance concrete*”, ACI Journal, V.19, N.º7, 1997, pp. 50-54.
- [23] Ribeiro, A.B.; Gonçalves, A.; Salta, M.M.-“*Influência dos inertes na durabilidade do betão armado*”, Congresso de Betão Estrutural, LNEC, Lisboa, 2002.
- [24] Kjellsen, K.O.; et al.-“*Microstructure and microchemistry of the paste aggregate interfacial transition zone of high performance concrete*”, Advances in Cement Research, V.10, N.º1, January, 1998, pp.33-40.
- [25] Prokopski, G.; Halbiniak, J.-“*Interfacial transition zone in cementitious materials*”, Cement and Concrete Research, V.30, 2000, pp. 579-583.
- [26] Bentz, D.P.; Hwang, J.T.G.; Hagwood, C.; Garboczi, E.J.; Snyder, K.A.; Buenfeld, N.; Scrivener, K. L.-“*Interfacial zone percolation in concrete: effects of interfacial zone thickness and aggregate shape*”, Material Research Society, Materials Research Society Symposium on Microstructure of cement-based systems/bonding and interfaces in cementitious materials, V.370, 1995, pp.437-442.
- [27] Carmo, R.N.F.-“*Rotação Plástica e Redistribuição de Esforços em Vigas de Betão de Alta Resistência*”, Tese de Doutoramento em Engenharia Civil, Coimbra, Portugal, 2004.
- [28] Nunes, S.C.B.-“*Betão Auto-compactável: Tecnologia e Propriedades*”, Tese de Mestrado em Estruturas de Engenharia Civil, Universidade do Porto, Porto, Setembro, 2001.
- [29] Bartos, P. J. M.; Grauers, M.-“*Self-compacting concrete*”, Concrete, April, 1999, pp.9-13.
- [30] Okamura, H.; Ozawa, K.-“*Mix design for self-compacting concrete*”, Concrete Library of JSCE, N.º25, 1995, pp.107-120.
- [31] Page, E.P.-“*The classification of refractory materials*”, Trans. Faraday Soc., N.º12, 1917, pp.173-177 (DOI: 10.1039/TF9171200173).
- [32] Furnas, C.C.-“*Relations Between Specifics Volume, Voids and Size Composition in Systems of Broken Solids of Mixed Sizes*”, Bureau of Mines Reports of Investigations, United States, N.º 2894, 1928.
- [33] Furnas, C.C.-“*Grading Aggregates, I, Mathematical Relations for beds of Broken Solids of Maximum Density*”, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, V.23, N.º9, 1931, pp.1052-1058.
- [34] Bulanov, Yu.V.; Chaika, F.N.-“*Domestic Refractory Production: State of the Art*”, Journal Refractories and Industrial Ceramics, V.43, N.º5-6, 2002.

- [35] Lee, W.E.; Moore, R.E.-*"Evolution of in situ Refractories in the 20th Century"*, Journal of the American Ceramic Society, V.8, N.º6, 1998, pp.1385-1410.
- [36] Brindley, N.L.; Greig, J.W.-*"The System: Al_2O_3 - SiO_2 "*, Journal of the American Ceramic Society, V.7, N.º4, 1924, pp.238-254.
- [37] Salvado, N.F.F.-*"Produção de Refractários Monolíticos Fundidos com Baixo Teor de Cimento Aluminoso"*, Tese de Mestrado em Química, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal, 2000.
- [38] Krietz, L.P.; Fisher, R.E.; Beetz, J.G.-*"Evolution and Status of Refractory castable Technology Entering the 1990s"*, Ceramic Bulletin, V.69, N.º10, 1990, pp.1690-1693.
- [39] Pesquisa de Imagens Google. *Bessemer Converters*. Acedido em: 31/08/2011, em: <http://www.steampunktribune.com/2008/04/steampunk-technology-bessemer.html>.
- [40] Pesquisa de Imagens Google. *Basic Oxygen Furnace (BOF)*. Acedido em: 31/08/2011, em: http://www.airproducts.co.uk/metals/production_meltingCasting.htm#03.
- [41] Pessanha, Fernando.-*"Refractories for the Steel Industry: A Customer Perspective"*, Gerdau Group, Plenary session, the Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR), Salvador, Brazil, 2009, pp.1-8.
- [42] Tiba, P.R.T.; Teider, B.H.; Figueiredo, F.; Gallo, J.B.; Pandolfelli, V.C.-*"Seleção de Refractários para Fornos de Cozimento de Anodo"*, 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 8 a 11 de Junho de 2006, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil.
- [43] Bigot, J.; Gendre, M.; Rotger, J.C.-*"Fuel consumption: a key parameter in anode baking furnaces"*, Light Metals, 2007, pp.965-968.
- [44] Viechnicki, D.J.; Slavin, M.L.; Kliman, M.I.-*"Development and current status of armor ceramics"*, American Ceramic Society Bulletin, V.70, N.º6, 1991, pp.1035-1039.
- [45] Wajdowicz, A.A.-*"Global trends in the cement making process"*, Plenary session, the Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR), Salvador, Brazil, 2009, pp.1-27.
- [46] Pivinskii, Yu.E.; Us'yarov, O.G.-*"A new generation of unshaped refractories"*, Journal Refractories and Industrial Ceramics, V.47, N.º1, 2006, pp.30-35.
- [47] Tsukamoto, N.-*"Present situation and future forecast of Japanese refractories industry"*, in: World Refractory Congress, Suntec, Singapore, 2004, pp.1-13.
- [48] Lee, W.E.; Moore, R.E.-*"Evolution of in situ refractories in the 20th century"*, Journal of the American Ceramic Society, V.81, N.º6, 1998, pp.1385-1410.
- [49] *"Refractories production in Japan. Refractories production and supply to steel industry in Japan (statistics)"*, Taikabutsu Overseas - Journal of the Technical Association of Refractories, V.17, N.º1, 1997, pp.69.
- [50] Pivinskii, Yu.E.- *"New refractory concretes and binding systems: basic direction in the development, production, and use of refractories in the XXIst century. Part I. Tendencies of development, binding systems"*, Journal Refractories and Industrial Ceramics, V.39, N.º1-2, 1998, pp.39-48.

- [51] Pivinskii, Yu.E.-*"New refractory concretes and binding systems: basic direction in the development, production, and use of refractories in the XXIst century. Part IV. Low-cement castables and cement-free unshaped refractories"*, Journal Refractories and Industrial Ceramics, V.39, N.º5-6, 1998, pp.151-159.
- [52] Martynenko, V.V.; Khonchik, I.V.; Svetlichnyi, E.A.-*"A new generation of unshaped refractories"*, Journal Novye Ogneupory, N.º2, 2005, pp.61-68.
- [53] Pivinskii, Yu.E.-*"Unshaped Refractories"*, General Technology, V.1, Teploénergetik, Moscow, Russia, 2003.
- [54] Aksel'rod, L.M.-*"Refractory castables of a new generation in the production of cast iron and steel"*, Journal Refractories and Industrial Ceramics, V.40, N.º7-8, 1999, pp.363-370.
- [56] Banerjee, S.; Abraham, Th.-*"Changing the face of the global refractory industry"*, The Bulletin of the American Ceramic Society, N.º5, 1999, pp.55-58.
- [58] Das, S.K.; Ghosh, A.; Banerjee, G.-*"Indian Refractories: Raw Materials, Production & Research - An Overview"*, Refractories Magazine.
- [59] Éntin, S.V.; Rossikhina, G.S.; Mamonova, N.S.-*"New Refractory Materials for the aluminum industry"*, Journal Refractories and Industrial Ceramics, V.47, N.º2, 2006, pp.98-100.
- [60] Camillo, Aníbal.-*"A História Brasileira da Cerâmica"*. Acedido em: 12/2010, em: http://www.abceram.org.br/asp/togni.htm?cd_noti=201.
- [61] Pesquisa Notícias Google. Acedido em: 09/2011, em: <http://www.hojeemdia.com.br/colunas-artigos-e-blogs/diarios/negocios-s-a-1.11090/magnesita-quer-liderar-refratarios-ate-2012-1.175616>.
- [62] Nishikawa, A.-*"Technology of Monolithic Refractories"*, Plibrico Japan Company Limited, 1984.
- [63] Bradt, R.C.-*"Twenty First Century Refractories, Refractory Raw Materials and High Performance Refractory Products"*, Proceedings of the Second International Symposium on Refractories, International Academic Publishers, Beijing, 1992, pp.15-21.
- [64] Pivinskii, Yu.E.; Rozhkov, E.V.-*"Ceramic Castables - Final Stage in The Evolution of Low-Cement Refractory Castables. Part3"*, Journal Refractories and Industrial Ceramics, V.44, N.º3, 2003.
- [65] Demin, E.N.; Sarychev, A.V.; Urazova, G.V.-*"Refractories in heat units - refractory cement-free castables: properties and potential uses in metallurgy"*, Journal Refractories and Industrial Ceramics, V.46, N.º3, 2005.
- [66] Kainarskii, I.S.; Degtyareva, E.V.; Shvartsman, I.Ya.; Vo|'fonskii, G.M.-*"Refractories for Coke Ovens"*, Metallurgiya, Moscow, 1966.
- [67] Zaitsev, Yu.S.; Zaitseva, N.N.-*"Refractory lining of coke ovens"*, Journal Refractories and Industrial Ceramics, V.41, N.ºs 7-8, 2000, pp.249.
- [68] Banerjee, Subrata.-*"Monolithic Refractories: a comprehensive handbook"*, The American Ceramic Society, Illinois, USA, 1998.
- [69] Wabmuth, U.-*"Effect of Calcined Aluminas on Processing and Properties of Ultra-Low Cement Refractory Castables"*, 2nd Educational Project (Grobe Studienarbeit), Federal University of Sao Carlos, Brazil and Technische Universität Hamburg, Hambur, 1996.

- [70] Pivinskii, Yu.E.-*"Refractories in the 21th Century"*, BelGTASM Publishers, Belgorod, Russia, 1999.
- [71] Pivinskii, Yu.E.-*"Ceramic Binding Agents and Ceramic Castables"*, Metallurgiya, Moscow, Russia, 1990.
- [72] Pivinskii, Yu.E.-*"A Technology for Manufacture and Industrial- Scale Testing of Thixotropic Vibration-Cast Mixtures (Ceramic Castables) in Steelmaking Units"*. Report to the All-Russia Institute for Refractory Materials, Leningrad, 1990.
- [73] Parr, C.; Bin, L.; Valdelievre, B.; Wöhrmeyer, C.; Touzo, B.-*"The advantages of calcium aluminate cement containing castable for steel ladle applications"*, in: Proceedings of XXXII ALAFAR Congress, 2004, pp.14.
- [74] Braulio, M.A.L.; Morbioli, G.G.; Milanez, D.H.; Pandolfelli, V.C.-*"Calcium aluminate cement source evaluation for Al_2O_3 -MgO refractory castables"*, Ceramics International, V.37, 2011, pp.215-221.
- [75] Lee, W.E.; Vieira, W.; Zhang, S.; Ghanbari, A.; Sarpoolaky, H.; Parr, C.- *"Castables refractory concretes"*, Internacional Materials Review, V.46, N.º3, 2001, pp.145-167.
- [76] Stinessen, I.; Buhr, A.; Kockeey-Lorenz, R.; Racher, R.-*"High purity calcium aluminate cements, production and properties"*, Available from: <http://www.almatis.com/refractory/technical-papers.aspx> (accessed 02.2010).
- [77] Krietz, L.-*"Refractory castables"*, in: C.A.Schacht (Ed.), Refractories Handbook, Marcel Dekker, Inc., USA, 2004, pp.259-284.
- [78] Pivinskii, Yu.E.-*"New Refractory Concretes"*, BelGTASM, Belgorod, Russia, 1996.
- [79] Nigai, B.-*"Recent advances in castable refractories in Japan"*, Taikabutsu Overseas-Journal of the Technical Association of Refractories, V.9, N.º1, 1989, pp.2-9.
- [80] Donich, A.G.; Rozhkov, E.V.; Pivinskii, Yu.E.- *"Fabrication and properties of low-cement refractory concretes"*, in: Rep. Int.Conf. on Sci. Eng. Progress and Problems in the Field of Glass Crystalline Materials, Ceramic Parts and Refractories, BelGTASM, Belgorod, Russia, 1997, pp.90-95.
- [81] Pivinskii, Yu.E.- *"Ceramic castables: concluding stage in the evolution of low-cement refractory concretes. Part I"*, Journal Refractories and Industrial Ceramics, V.41, N.ºs 1-2, 2000, pp.3-7.
- [82] Goberis, S.; Pundene, I.-*"the medium-cement refractory castable - a promising material for thermal power units"*, Journal Refractories and Industrial Ceramics, V.43, N.ºs 9-10, 2002, pp.306-309.
- [83] Grishpun, E.M.; Pivinskii, Yu.E.; Rozhkov, E.V.; Dobrodon, D.A.; Galenko, I.V.; Kononova, T.N.-*"Production Technology and service of high-alumina ceramic castable.1.Ramming mixtures based on modified bauxite HCBS"*, Journal Refractories and Industrial Ceramics, V.41, N.ºs3-4, 2000, pp.104-108.
- [84] Pivinskii, Yu.E.; Timoshenko, K.V.; Cherevatova, A.V.; Dobrodon, D.A.; Galenko, I.V.- *"Materials based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). Molding processes and strength of silica mixtures based on plasticized hcbs of quartz sand"*, Journal Refractories and Industrial Ceramics, V.40, N.ºs7-8, 1999, pp.334-337.

- [85] French Patent (FR 6934405).-“*Hydraulically Setting Refractory*”, L.Prost and A. Paullic, June , 1971.
- [86] Harssel, D.V.; Laureh, J.O.; Boor, A.-“*Synthetic raw materials – a key to advanced technologies in the production of refractories*”, in: Vestnik UGTU - UPI, N.º1: Proceedings of the International Conference on Physical Chemistry and Technology of Oxide-Silicate Materials, Ekaterinburg, Russia, 2000, pp.3-26.
- [87] Alcoa Report.-“*Alcoa Refractory Raw Materials: Applications*”, Workshop Held at the Pervoural'skii Dinas Plant, February, 2000.
- [88] Parr, C.; Revais, C.; Bunt, N.; et al.-“*Aging a low cement castable*”, in: Proceedings of Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR), New Orleans, USA, 1997, pp.81-90.
- [89] Hongo, I.Y.-“*p-Alumina-bonded castable refractories*”, Taikabutsu Overseas - Journal of the Technical Association of Refractories, V.9, N.º1, 1989, pp.35-38.
- [90] Vance, M.W.; Moody, K.J.- “*Steelplant refractories containing alpbabond hydrateable alumina binders*”, Ref AppL, V.2, N.º3, 1997, pp.2-6.
- [91] Perepelitsyn, V.A.; Grishenov, E.E.-“*A classification of refractories: properties*”, Journal Refractories and Industrial Ceramics, V.45, N.º5, 2004, pp.324-326.
- [92] Perepelitsyn, V.A.-“*Physical chemistry for improving the high-temperature properties of refractories*”, in: Abstrs.of the All-Union Conference on Physicochemical Problems in Heat Resistance, 1980.
- [93] Deryagin, B.V.; Churaev, N.V.; Muller, V.M.-“*Surface Forces*”, Nauka, Moscow,Russia, 1985.
- [94] Deryagin, B.V.-“*Theory of Stable Colloids and Thin Films*”, Nauka, Moscow, Russia, 1986.
- [95] Krebs, R.-“*Modern solution of refractory problems with unshaped refractories*”, in: Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR), Berlin, Germany, 1999, pp.1-5.
- [96] Demin, E.N.; Sarychev, A.V.; Urazova, G.V.-“*Zero-cement refractory castables: properties and the forecast for application in metallurgy*”, Journal Novye Ogneupory, N.º1, 2005, pp.21-23.
- [97] Pinto, D.G.; Silva, A.P.; Wegrzyn, T.J.; Devezas, T.C.; Segadães, A.M.-“*Tempo de presa de uma pasta refractária de alta alumina*”, In: Encontro Nacional de Materiais e Estruturas Compósitas, Universidade do Porto, Porto, Portugal, Setembro, 2010.
- [98] Silva, A.P.; Pinto, D.G.; Devezas, T.C.; Segadães, A.M.-“*Effect of aggregate size composition on properties of fresh and sintered all-alumina castables*”, in: Proc. of the Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR), Salvador, Brasil, 2009 (Cd-Rom,187).
- [99] Pinto, D.G.; Silva, A.P.; Devezas, T.C.; Segadães, A.M.-“*Influência da densidade de empacotamento nas propriedades mecânicas de betões refractários de 100% alumina*”, in: ENGENHARIAS'2009, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal, 2009.
- [100] Oliveira, I.R.; Studart, A.R.; Pileggi, R.G.; Pandolfelli, V.C.- “*Dispersão e Empacotamento de Partículas - Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico*”, Fazendo Arte Editorial, São Paulo, Brasil, 2000, 224 páginas.

- [101] Studart, A.R.; Zhong, W.; Pileggi, R.G.; Pandolfelli, V.C.-“*Processing of Zero- Cement Self-Flow Alumina Castables*”, American Ceramic Society Bulletin, , 1998, pp.60-66.
- [102] Datasheet of Alcoa Chemie GmbH - Germany, Certificate of analysis according to EN 10 204-3.1, available from: <http://www.alcoa.com/data-sheets> (accessed 11/07/2011).
- [103] Silva, A.P.; Segadães, A.M.; Devezas, T.C.-“*Statistical modelling of the particle size composition of an alumina matrix for no-cement self-flowing refractory castables*”, Materials Science Forum, V.514-516, 2006, pp.604-608.
- [104] Silva, A.P.; Segadães, A.M.; Devezas, T.C.-“*Design of the particle size composition of an alumina powder matrix for maximum flowability and minimum water content*”, Materials Science Forum, V.530-531, 2006, pp.425-430.
- [105] Pinto, D.G.; Silva, A.P.; Segadães, A.M.; Devezas, T.C.-“*Influence of surface area in the flowability behaviour of self-flow refractory castables*”, Materials Science Forum, V.636-637, 2010, pp.124-129.
- [106] Carniglia, S.C.; Barna, G.L.-“*Handbook of Industrial Refractories Tecnology - Principles, Types, Properties and Applications*”, Noyes Publications, 1992.
- [107] Coulter LS - *Pre-Course Reading*, 9912094-C, and Coulter LS - *Training Workbook*, 9912099-C, Coulter Electronics Limited, England.
- [108] Silva, A.P.; Pinto, D.G.; Segadães, A.M.; Devezas, T.C.-“*Designing particle sizing and packing for flowability and sintered mechanical strength*”, Journal of the European Ceramic Society, V.30, 2010, pp.2955-2962.
- [109] Castro, A.L.; Liborio, J.B.L.; Pandolfelli, V.C.-“*Desempenho de Concretos Avançados para a Construção Civil Formulados a partir do Método de Dosagem Computacional*”, 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 8 a 11 de Junho de 2008, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil.
- [110] Correia, S.L.; Folgueras, M.V.; Nierwinski, H.P.; Hotza, D.; Segadães, A.M.-“*Propriedades de Massas Cerâmicas Multicomponentes Utilizando Técnicas de Experimentos com Misturas*”, 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 8 a 11 de Junho de 2008, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil.
- [111] Myers, R.H.; Montgomery, D.C.-“*Response Surface Methodology - Process and Product Optimization Using Designed Experiments*”, Second Edition, John Wiley & Sons, INC, New York, 2002, pp.614-714.
- [112] Cornell, J.A.-“*Experiments with mixtures: designs, models and the analysis of mixture data*”, New York: John Wiley & Sons, 3rd edition, 2002.
- [113] Correia, S.L.; Denardi, C.; Hotza, D.; Grun, E.; Folgueras, M.V.-“*Using experiments design to model the effect of raw materials on the sintering and techonological properties of brick compositions*”, Materials Science Forum, V.514-516, 2006, pp.1424-1428.
- [114] Correia, S.L.; Hotza, D.; Segadães, A.M.; Oliveira, A.P.N.-“*Properties of triaxial porcelain bodies: Interpretation of statiscal modeling*”, Journal of the American Ceramic Society, V.89, 2006, pp.3356-3365.
- [115] StatSoft, Inc. (2004). STATISTICA (data analysis software system), version 7. www.statsoft.com (serial number BGA811E163717H80-C).

- [116] StatSoft Iberica, Inc. (2004). Training Manual - Design of Experiments with STATISTICA (high performance statistical software).
- [117] Pinto, D.G.; Silva, A.P.; Devezas, T.C.; Segadães, A.M.-“*Influence of Aluminate Cement on HMoR Behaviour of Refractory Composites*”, 16th International Conference on Composite Structures (ICCS16), Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 28-30 de Junho, 2011.
- [118] Pinto, D.G.; Silva, A.P.; Devezas, T.C.; Sagadães, A.M.-“*Thermal shock damage on self-flow refractory castables of alumina*”, Junior Euromat (the mayor event for young materials scientists), 26-30 of July, Lausanne, Switzerland, 2010.
- [119] Lisa Size Distribution Analyser, 2.0, Elkem ITS.
- [120] Software for the Control of Particle Size Distribution: EMMA v.3.5.1, available from: http://www.materials.elkem.com/eway/default.aspx?pid=243&trg=Main_7170&Main_7170=7197:0:4,4710:1:0:0::0:0 (accessed 06/2011).
- [121] Funk, J.E.; Dinger, D.R.-“*Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspensions Applied to Ceramic Manufacturing*”, Kluwer Academic Plub., 1994.
- [122] Pileggi, R.G.; Studart, A.R.; Pandolfelli, V.C.-“*How mixing affects the rheology of refractory castables. Part1*”, American Ceramic Society Bulletin, V.80, N.º6, June, 2001, pp.27-31.
- [123] Pileggi, R.G.; Studart, A.R.; Pandolfelli, V.C.-“*How mixing affects the rheology of refractory castables. Part2*”, American Ceramic Society Bulletin, V.80, N.º7, July, 2001, pp.38-42.
- [124] Patente Portuguesa #103432.-“*Metodologia para a obtenção de betões refractários auto-escoantes sem cimento de 100% de alumina*”, Fevereiro, 2008.
- [125] Pardo, A.R.; Pileggi, R.G.; Pandolfelli, V.C.-“*Novo Método Para Seleção de Dispersantes de Última Geração Para Concretos Refractários*”, Cerâmica, V.48, N.º308, 2002, pp.206-211.
- [126] Silva, A.P.; Pinto, D.G.; Afonso, F.S.; Segadães, A. M.; Devezas, T.C.-“*Optimização reológica da pasta fresca de um betão refractário de alta alumina*”, Encontro Nacional de Materiais e Estruturas Compósitas, Universidade do Porto, Porto, Setembro, 2010.
- [127] Vanderlei, R.D.-“*Análise experimental do concreto de pós reativos: dosagem e propriedades mecânicas*”, Tese de Doutoramento em Engenharia de Estruturas, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil, 2004, pp.1-168.
- [128] Double, D.D.-“*Cement - a respectable material?*”, Nature, V.289, N.º5796, January, 1981, pp.348-349.
- [129] Pellenq, R.J.; Van Damme, H.-“*Why does concrete set? The nature of cohesion forces in hardened cement-based materials*”, MRS Bulletin, V.29, N.º5, 2004, pp.319-323.
- [130] Kendall, K.-“*Molecular adhesion and its applications: the sticky universe*”, New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2001.
- [131] Yang, C.; Tartaglino, U.; Persson, B.N.J.-“*How do liquids confined at the nanoscale influence adhesion*”, Cond. Mat., 0608098, 2006.
- [132] Jinesh, K.B.; Frenken, J.W.M.-“*Capillary condensation in atomic scale friction: how water acts like a glue*”, Phys. Rev. Lett., V.96, 166103, 2006, pp.1-4.

- [133] Jeffrey, G.A.-*"An introduction to hydrogen bonding"*, New York: Oxford University Press, Inc., 1997.
- [134] Teixeira, J.; et al.-*"Water in confined geometries"*, Physica B, V.234-236, June, 1997, pp.370-374.
- [135] Rossetto, H.L.; Souza, M.F.; Pandolfelli, V.C.-*"Adesão em materiais cimentícios: in built nanotechnonology"*, 52ºCongresso Brasileiro de Cerâmica, 8 a 11 de Junho de 2008, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil.
- [136] Skarendahl, Å.; Petersson, O.-*"Self-Compacting Concrete"*, State-of-Art report of RILEM Committee 174-SCC, Report 23, RILEM Publications, 2001.
- [137] Afonso, F.; Pinto, D.G.; Silva, A.P.; Oliveira, L.; Segadães, A.M.C.; Devezas, T.C.-*"Determinação dos Parâmetros Reológicos de uma Pasta Refractária de Alta Alumina"*, Engenharia'2009 - Inovação e Desenvolvimento, 5ª Conferência de Engenharia, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal, 25 a 27 de Novembro, 2009.
- [138] Pardo, A.R.F.; Pileggi, R.G.; Pandolfelli, V.C.-*"Novo método para seleção de dispersantes de última geração para concretos refractários"*, Cerâmica, V.48, N.º308, Out/Nov/Dez, 2002, pp.206-211.
- [139] Tattersall, G. H.; Banfill, P.F.G.-*"The rheology of fresh concrete"*, London: Pitman, 1983.
- [140] David, J.-*"Betão Auto-compactável: Um Material Novo Para a Pré-Fabricação"*, 3ªs Jornadas de Estruturas de Betão, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 1999, pp.97-110.
- [141] Banfill, F.G.; Starrs, B.G.; Derruau, C.G.; McCarter, D.W.J.; Chrisp, E.T.M.-*"Rheology of low carbon fibre content reinforced cement mortar"*, Cement & Concrete Comp., V.28, N.º773-780, 2006.
- [142] Coutinho, J.S.-*"Materiais de Construção 2 - 1ª parte - Ligantes e Caldas"*, Departamento de Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2006.
- [143] Pinto, D.G.; Silva, A.P.; Wegrzyn, T.J.; Devezas, T.C.; Segadães, A.M.-*"Tempo de Presa de uma Pasta Refractária de Alta Alumina"*, Encontro Nacional de Materiais e Estruturas Compósitas (ENMEC2010), Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, Portugal, 6 a 8 de Setembro de 2010.
- [144] Ai Qin, W.; Chengzhi, Z.; Ningsheng, Z.-*"The theoretical analysis of the influence of the particle size distribution of cement system on the property of cement"*, Cement and Concrete Research, V.29, N.º11, 1999, pp.1721-1726.
- [145] Pinto, D.G.; Silva, A.P.; Devezas, T.C.; Segadães, A.M.-*"Variação da velocidade de propagação sónica e do módulo de elasticidade dinâmico, em choque térmico, de um concreto refractário de 100% de alumina"*, 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat), Campos do Jordão, São Paulo, Brasil, 21 a 25 de Novembro de 2010.
- [146] Neville, A.M.-*"Propriedades do concreto"*, 2 edição, São Paulo: PINI, Brasil, 1997.
- [147] Almeida, S.F.-*"Análise dinâmica experimental da rigidez de elementos de concreto submetidos à danificação progressiva até a ruptura"*, Tese de Mestrado em Engenharia de Estruturas, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Brasil, 2005, pp.1-165.

- [148] Qixian, L.; Bungey, J.H.-*"Using compression wave ultrasonic transducers to measure the velocity of surface waves and hence determine dynamic modulus of elasticity for concrete"*, Construction and Building Materials, V.10, N.º4, 1996, pp.237-242.
- [149] Dostanić, J.; Dimitrijević, M.; Jančić-Heinemann, R.M.; Volkov-Husović, T.D.-*"Implementation of image analysis for characterization of refractories and ceramic fibres"*, in: Fourth Balkan Conference on Metallurgy, Metalurgija/JMetall, V.11, N.º2, 2007, pp.122-130.
- [150] Fawzly, A.; Semler, C.E.-*"Prediction of refractory strength using non destructive sonic measurements"*, American Ceramic Society Bulletin, V.64, N.º12, 1985, pp.1555-1558.
- [151] Posarac, M.; Dimitrijevic, M.; Volkov-Husovic, T.; Majstorovic, J.; Matovic, B.-*"The ultrasonic and image analysis method for non-destructive quantification of the thermal shock damage in refractory specimens"*, Journal Materials and Design, V.30, 2009, pp.3338-3343.
- [152] Hasselman, D.P.H.-*"Unified theory of thermal shock fracture initiation and crack propagation in brittle ceramics"*, Journal of the American Ceramic Society, V.52, N.º1, 1969, pp.600-604.
- [153] Nakayama, J.; Ishizuka, M.-*"Experimental evidence for thermal shock damage resistance"*, American Ceramic Society Bulletin, V.45, N.º7, 1965, pp.666-669.
- [154] Posarac, M.; Dimitrijevic, M.; Volkov-Husovic, T.D.; Devecerski, A.; Matovic, B.-*"Determination of thermal shock resistance of silicon carbide/cordierite composite material using nondestructive test methods"*, Journal of the European Ceramic Society, V.28, 2008, pp.1275-1278.
- [155] Nakayama, J.-*"Direct measurments of fracture energies of brittle heterogenius materials"*, Journal of the American Ceramic Society, V.48, N.º11, 1965, pp.583-587.
- [156] Manson, S.S.; Smith, R.W.-*"Theory of thermal shock resistance of brittle materials based on Weibull's statistical theory of strength"*, Journal of the American Ceramic Society, V.38, N.º1, 1955, pp.18-27.
- [157] Russell, R.O.; Morrow, G.D.-*"Sonic velocity quality control of steel plant refractories"*, American Ceramic Society Bulletin, v.63, N.º7, 1984, pp.911-914.
- [158] Madruga, T.P.-*"Estudo dos danos provocados por choque térmico em duas aluminas"*, Tese de Mestrado em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Brasil, 1982, pp.1-96.
- [159] Silva, A.P.; Segadães, A.M.; Devezas, T.C.-*"Statistical modelling of the particle size composition of an alumina matrix for no-cement self-flowing refractory castables"*, Materiais 2005, Aveiro, Março, 2005.
- [160] Silva, A.P.; Pinto, D.G.; Segadães, A.M.; Devezas, T.C.-*"Effect of calcium aluminate cement on the thermomechanical behaviour of refractory castables"*, Journal of European Ceramic Society, Ref. N° JECS-D-11-0078, Julho 2011 (submitted).
- [161] Petzold, A.; Ulbricht, I.-*"Feuerbeton and Betonartige Feuerfeste Massen und Materialien"*, Deutscher Verlag für Grundstoff-Industrie, Leipzig, Stuttgart, 1994.
- [162] Empresa responsável pelos dois protótipos. *TERMOLAB - fornos eléctricos*. Disponível em: <http://www.termolab.pt/index.php?lg=1>
- [163] Pesquisa Notícias Google. *Microestrutura de materiais é foco de pesquisa*. Acedido em: 06/11, em: <http://www.fai.ufscar.br:8080/FAI/noticias/microestrutura-de-materiais-e-foco-de-pesquisa>

[164] Pileggi, R.G.; Pandolfelli, V.C.-*"Rheology and particle size distribution of pumpable refractory castables"*, American Ceramic Society Bulletin, V.80, 2001, pp.52.

[165] Dimitrijevic, M.; Posarac, M.; Majstorovic, J.; Volkov-Husovic, T.; Matovic, B.-*"Behaviour of silicon carbide/cordierite composite material after cyclic thermal shock"*, Ceramics International, V.35, 2009, pp.1077-1081.

ANEXOS

No anexo nº1 apresentam-se os diagramas (precisão e variação dos resíduos) que auxiliaram a validação das superfícies de resposta dos gráficos 26 a), 26 b), 30 a) e 30 b), apresentados no Capítulo 3.

No anexo nº2 apresenta-se a lista de publicações (nacionais e internacionais), resultantes do trabalho desenvolvido.

Validação das superfícies de resposta

Os modelos adoptados para as superfícies de resposta do tipo “standard” descrevem: - a variação da resistência mecânica em função da danificação do SFRC (sem e com cimento) em função da aplicação de ciclos de choque térmico (figuras 68 a) e 68 b)) e, em função do aumento da temperatura nos testes de flexão em três pontos (figuras 72 a) e 72 b)). Foram validados de acordo com o procedimento referido no Capítulo 2 (página 49) aquando da validação das superfícies de resposta triangulares apresentadas no Capítulo 3.

A análise estatística dos modelos não fica completa sem o estudo da distribuição dos erros (resíduos) e de outros diagnósticos. Por isso, nesta secção e de forma complementar apresentam-se os diagramas auxiliares que foram tidos em conta na validação dos modelos adoptados.

Resistência mecânica do SFRC (sem e com cimento), no caso do choque térmico

Na obtenção dos gráficos seguintes o valor para a média dos quadrados (“Mean Squared, (MS)”) dos resíduos foi o menor de entre todos os modelos considerados (corridos) e disponíveis no “Software Statistica” (módulo DOE).

No caso da análise dos resíduos referentes aos valores da resistência mecânica do SFRC sem cimento ao choque térmico (figuras 79, 81, 83, 85 e 87), o valor da média dos quadrados foi de $MS = 20,229$ e o número de “runs” foi de 35.

No caso da análise dos resíduos referentes aos valores da resistência mecânica do SFRC com cimento ao choque térmico (figuras 80, 82, 84, 86 e 88), o valor da média dos quadrados foi de $MS = 25,827$ e o número de “runs” foi de 37.

Nas figuras 79 a 88 apresentam-se para o estudo da variação da resistência mecânica do SFRC, danificado em função da aplicação de ciclos (5 e 15) de choque térmico a várias temperaturas (800, 1000 e 1200 °C): os resíduos originais “versus” resíduos “students” não considerados; valores observados “versus” resíduos originais; valores observados “versus” valores previstos; valores previstos “versus” resíduos originais e o número de casos “versus” resíduos originais para ambos os casos sem cimento (MA9) e com cimento (MA9C1).

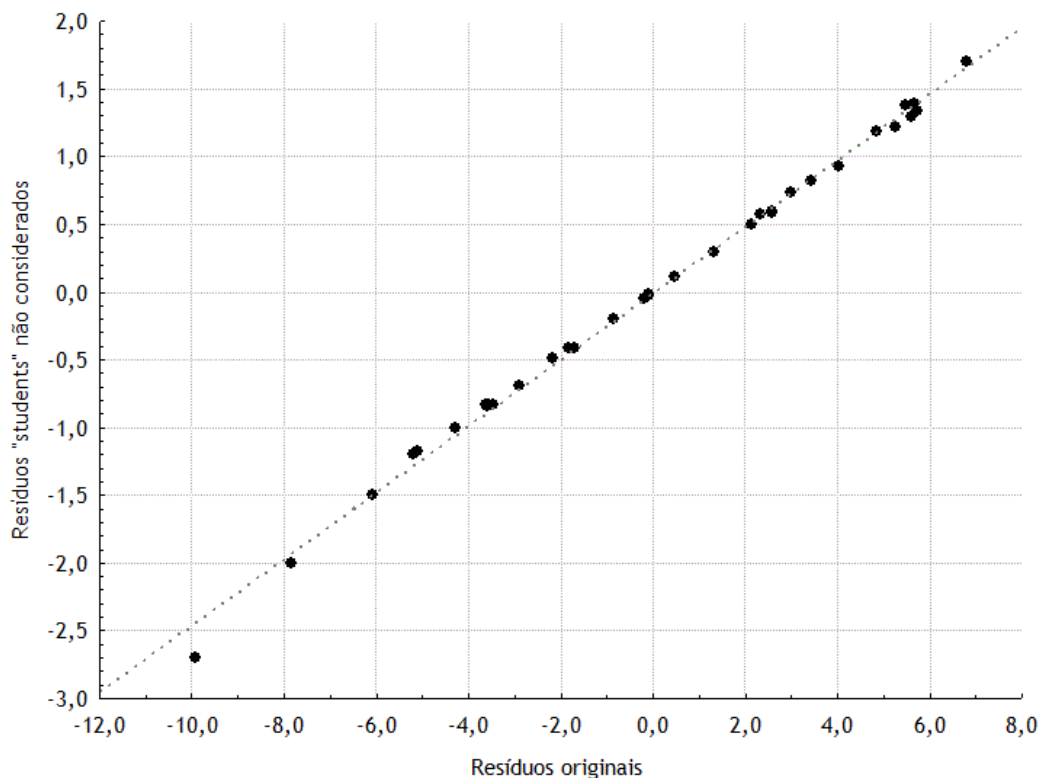


Figura 79: Resíduos originais “versus” resíduos “students” não considerados, caso do SFRC sem cimento (MA9).

Nas figuras 79 e 80 apresentam-se os resíduos originais versus resíduos “students” não considerados, verificando-se para ambos os casos (MA9 e MA9C1), uma baixa dispersão dos resíduos que tendem a aproximar-se da recta dos valores ideais. A distância entre a recta de ajuste (situação ideal) e o valor dos resíduos originais é reduzida, na maioria dos casos até, inexistente (resíduos originais coincidem com os valores ideais).

No caso do SFRC sem cimento, a dispersão dos resíduos é mais homogénea do que no caso do SFRC com cimento, pois neste último caso os resíduos tendem a aglomerar-se numa região da recta ideal, existindo apenas dois valores mais dispersos. O que nos informa que o modelo adoptado no primeiro caso é mais significativo do que no segundo, quando comparados entre si.

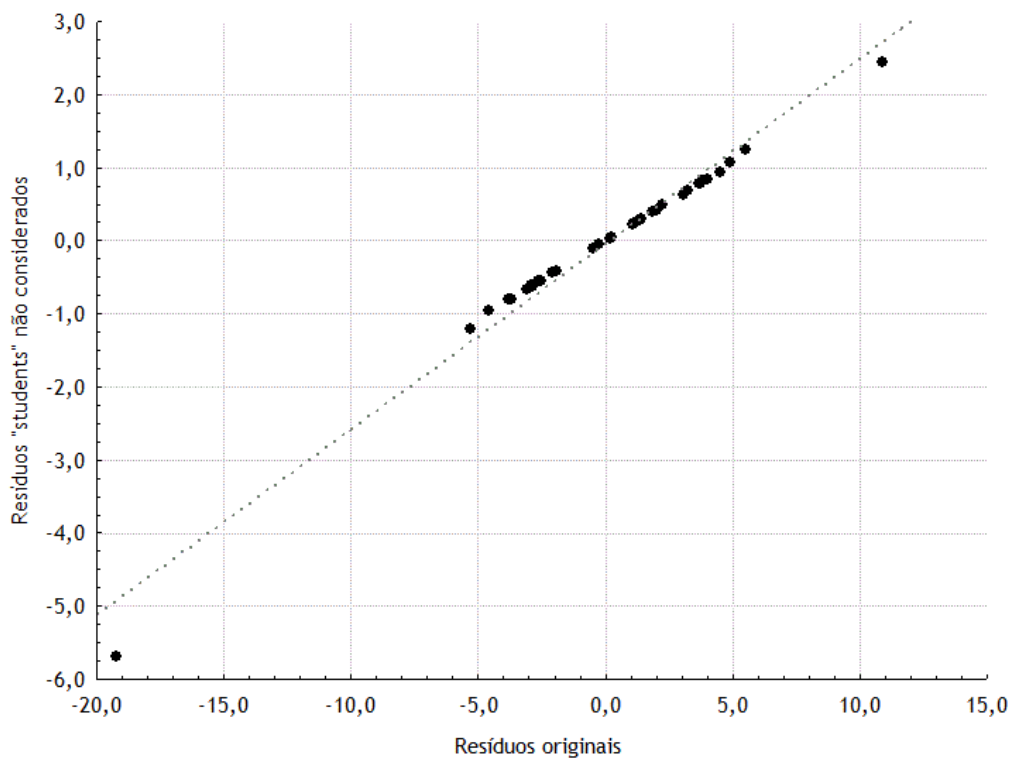


Figura 80: Resíduos originais “versus” resíduos “students” não considerados, no caso do SFRC com cimento (MA9C1).

Nas figuras 81 e 82 apresentam-se os valores observados “versus” resíduos originais para ambos os casos (MA9 e MA9C1).

No caso do SFRC sem cimento (figura 81) a dispersão dos resíduos apresenta-se aleatoriamente bipartida em relação a linha neutra (zero). Este facto informa-nos que existe independência dos valores obtidos. O mesmo também acontece na situação com cimento (figura 82) embora a dispersão não seja totalmente simétrica, demonstrando uma significância menor deste modelo.

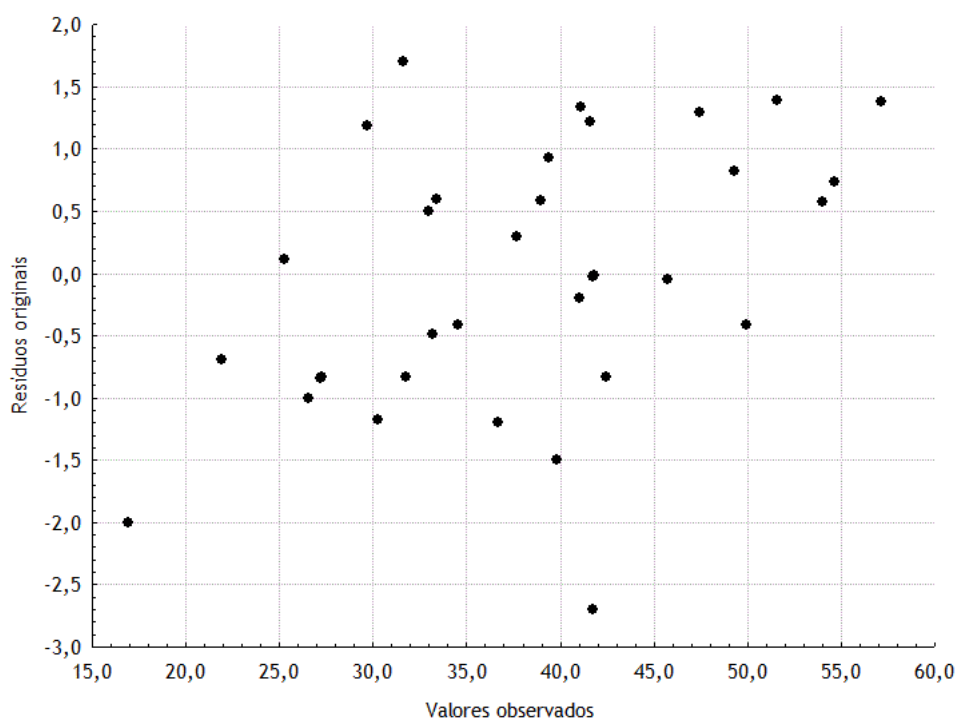


Figura 81: Valores observados (MoR [MPa]) “versus” resíduos originais, no caso do SFRC sem cimento (MA9).

No caso do SFRC com cimento (figura 82), os resíduos “versus” os valores observados tendem a formar três “nuvens” de dispersão e um dos resíduos encontra-se bem afastado dos restantes. No entanto apresentam-se distribuídos favoravelmente em relação a linha neutra (zero). Este facto informa-nos que no segundo caso, existem valores observados muito próximos entre si, mas divididos em três grupos.

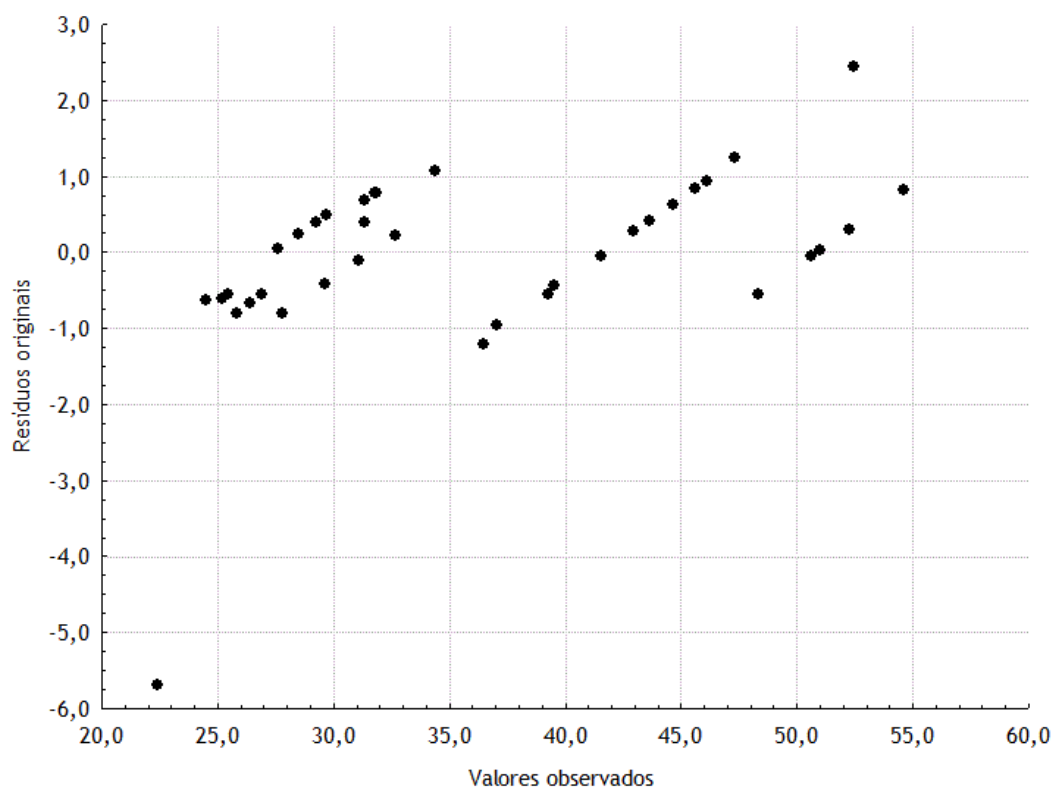


Figura 82: Valores observados (MoR [MPa]) “versus” resíduos originais, no caso co SFRC com cimento (MA9C1).

Nas figuras 83 e 84 apresentam-se os valores observados “versus” valores previstos, para ambos os casos (MA9 e MA9C1).

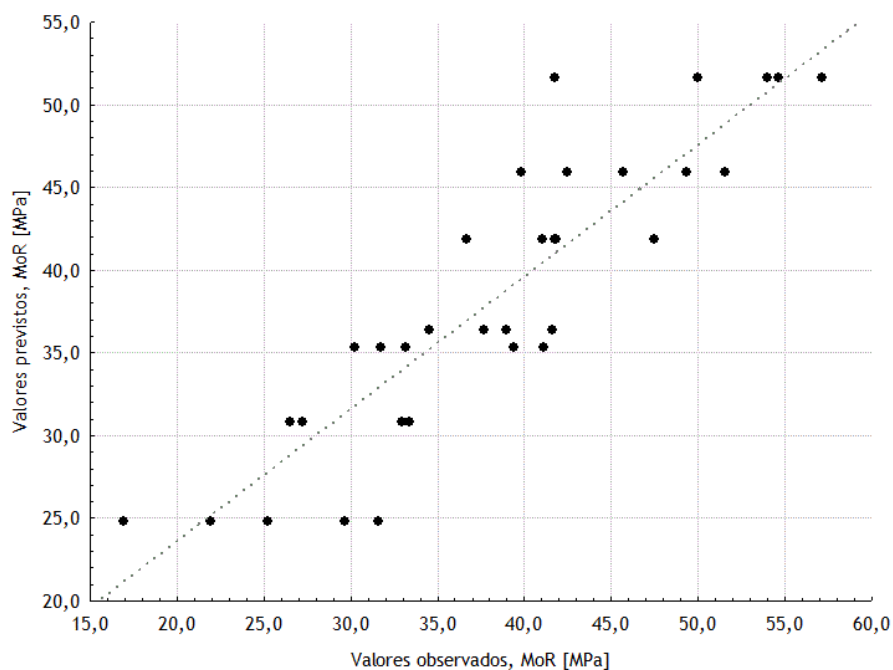


Figura 83: Valores observados “versus” valores previstos, no caso do SFRC sem cimento (MA9).

No caso do SFRC sem cimento (figura 83) os valores de MoR previstos pelo modelo escolhido acompanham os valores observados experimentalmente. Não se observam “nuvens” de valores quer previstos quer observados, o que indica que para este caso, que não existe uma “dependência” notável do MoR em função das três temperaturas aplicadas (800°C, 1000°C e 1200°C), nos ensaios de choque térmico. Observa-se porém que os valores previstos para o MoR podem variar entre os 25 e 52 MPa.

No caso do SFRC com cimento (figura 84) existem 5 valores para o MoR observado que coincidem com o valor previsto pelo modelo escolhido. Apenas dois valores se afastam do valor previsto (ideal). Mas os restantes resultados tendem a formar três grupos de dados cujas resistências mecânicas previstas são de aproximadamente 30, 42 e 52 MPa. Estes valores não se afastam significativamente do resultado real obtido em laboratório. Note-se que os três grupos de valores observados referem-se ao MoR obtido nas três temperaturas analisadas nos ensaios de choque térmico (800°C, 1000°C e 1200°C).

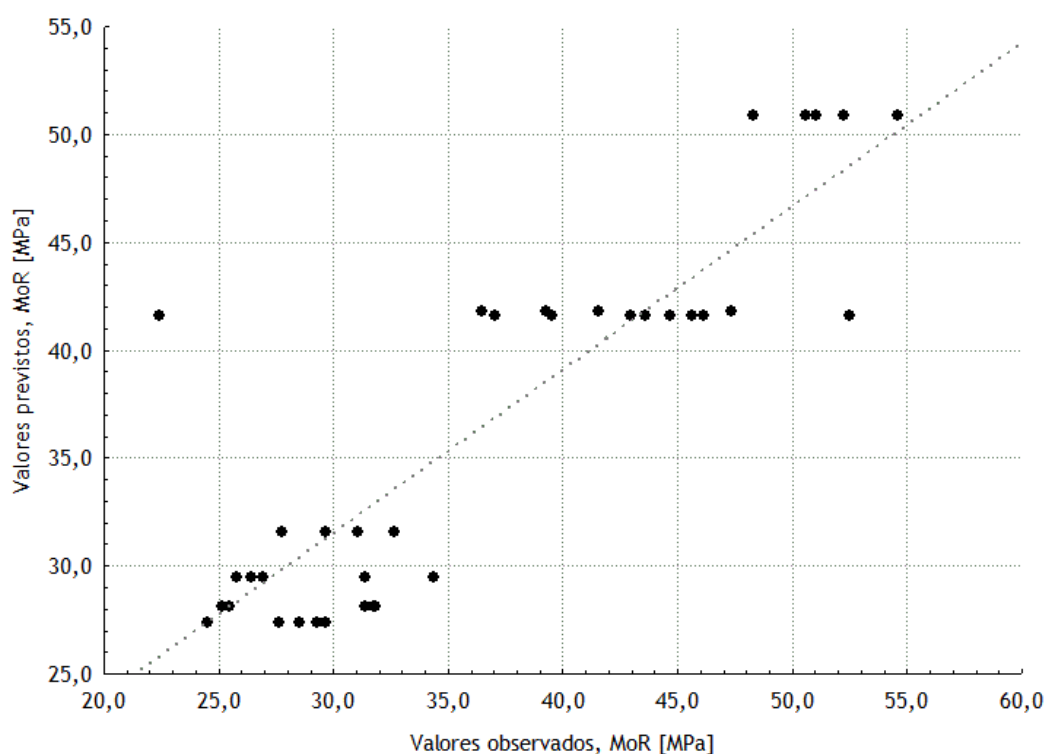


Figura 84: Valores observados “versus” valores previstos, caso do SFRC com cimento (MA9C1).

Nas figuras 85 e 86 apresentam-se os valores previstos “versus” resíduos originais, para ambos os casos (MA9 e MA9C1).

No caso do SFRC sem cimento (figura 85) os valores previstos para o MoR “versus” os resíduos originais encontram-se aleatoriamente distribuídos num intervalo entre os 25 a 52 MPa. E

observa-se que existe uma tendência para se obterem valores de MoR de 25, 31, 36, 41, 46 e 52 MPa.

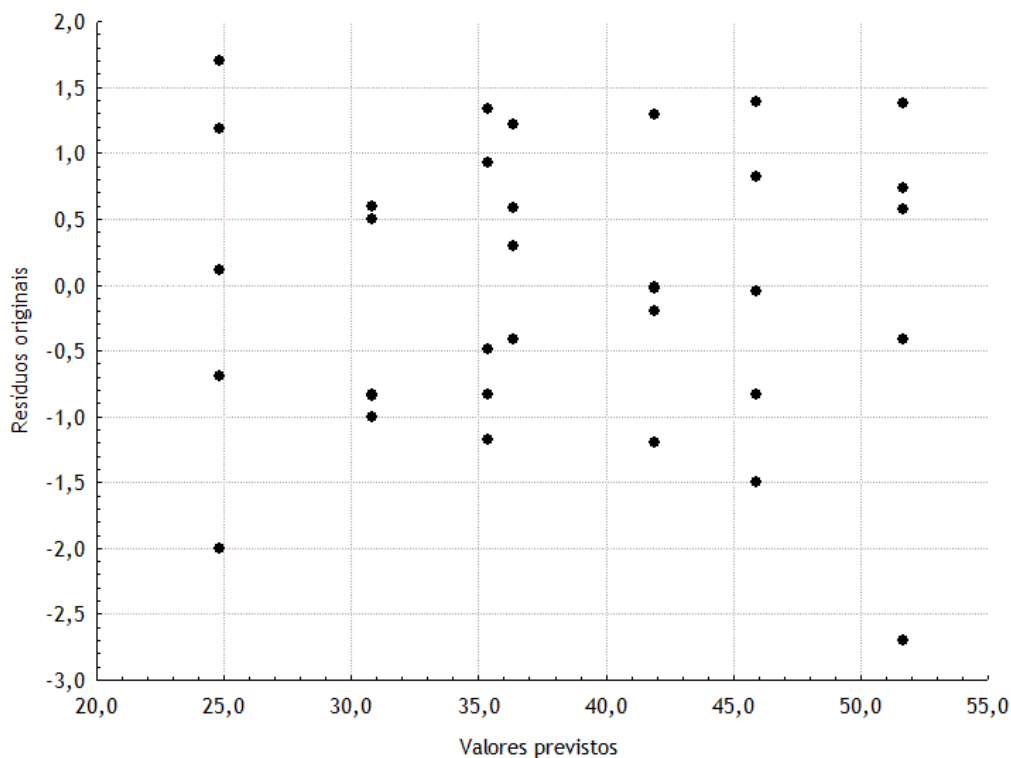


Figura 85: Valores previstos (MoR [MPa]) “versus” resíduos originais, no caso do SFRC sem cimento (MA9).

Os sub grupos de valores de MoR previstos estão a ser influenciados pela gama/intervalo de valores obtidos experimentalmente nas três temperaturas analisadas nos ensaios de choque térmico (800°C, 1000°C e 1200°C).

No caso do SFRC com cimento (figura 86), os sub grupos de valores de MoR previstos são mais restritos resumindo-se a três valores possíveis 30, 42 e 52 MPa. Que confirmam as variações causadas no MoR aquando da aplicação dos ciclos de choque térmico (800°C, 1000°C e 1200°C).

Observa-se ainda na figura 86 que apenas um resíduo está afastado dos restantes, mas não se excluiu pois durante este estudo optou-se por trabalhar com todos os resíduos, mesmo os mais desfavoráveis. Desta forma obtiveram-se superfícies de resposta do tipo “Standard” que traduzem os resultados obtidos em bruto, isto é sem a manipulação humana, no ajuste do resultado final.

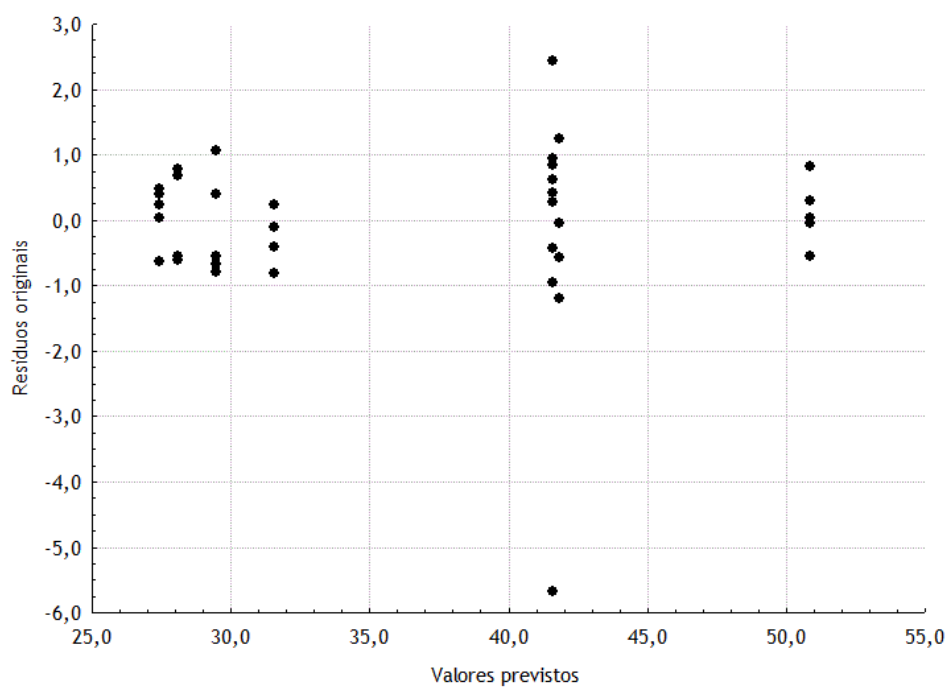


Figura 86: Valores previstos (MoR [MPa]) “versus” resíduos originais, no caso do SFRC com cimento (MA9C1).

Nas figuras 87 e 88 apresenta-se o número de casos estudados “versus” resíduos originais, para ambos os casos (MA9 e MA9C1).

No caso do SFRC sem cimento (figura 87), os resíduos originais encontram-se favoravelmente distribuídos quer na parte positiva como negativa.

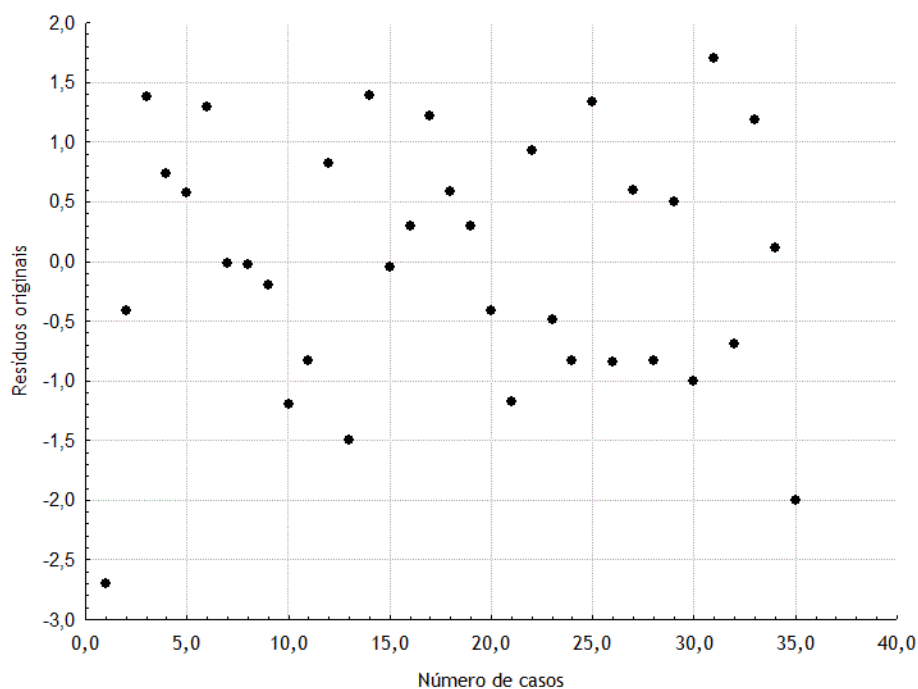


Figura 87: Número de casos “versus” resíduos originais, no caso do SFRC sem cimento (MA9).

Observa-se na figura 87 que o número de casos analisados foi suficiente para a validação do modelo escolhido. O mesmo acontece para o caso do SFRC com cimento (figura 88), embora a dispersão dos resíduos originais seja menor (na globalidade) em relação ao primeiro caso. Note-se que apenas um dos resíduos está bem afastado da linha neutra (zero). No entanto, o mesmo manteve-se na validação do modelo.

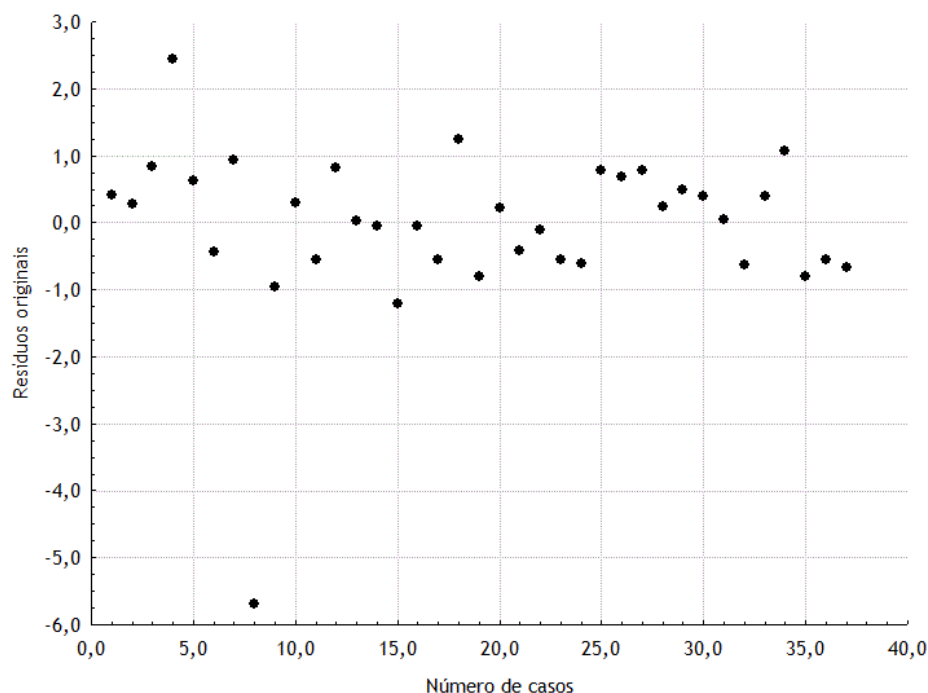


Figura 88: Número de casos “versus” resíduos originais, no caso do SFRC com cimento (MA9C1).

Resistência Mecânica do SFRC (sem e com cimento) a elevadas temperaturas

Na avaliação da variação da resistência mecânica do SFRC (sem e com cimento) a elevadas temperaturas utilizou-se a mesma metodologia referida na secção anterior. Assim para a obtenção dos gráficos seguintes o valor para a média dos quadrados dos resíduos (MS) foi o menor de entre todos os modelos considerados (corridos) e disponíveis no “Software Statistica” (módulo DOE).

No caso da análise dos resíduos referentes aos valores da resistência mecânica do SFRC sem cimento a elevadas temperaturas (figuras 89, 91, 93, 95 e 97), o valor da média dos quadrados foi de $MS = 18,147$ e o número de “runs” foi de 32.

No caso da análise dos resíduos referentes aos valores da resistência mecânica do SFRC com cimento a elevadas temperaturas (figuras 90, 92, 94, 96 e 98), o valor da média dos quadrados foi de $MS = 21,188$ e o número de “runs” foi de 33.

Nas figuras 89 a 98 apresentam-se para o estudo da variação da resistência mecânica a flexão em três pontos do SFRC a várias temperaturas (300, 600, 900, 1000, 1200 e 1500 °C): - os resíduos originais “versus” resíduos “students” não considerados; valores observados “versus” resíduos originais; valores observados “versus” valores previstos; valores previstos “versus” resíduos originais e número de casos “versus” resíduos originais para ambos os casos sem cimento (MA9) e com cimento (MA9C1).

Nas figuras 89 e 90 apresentam-se os resíduos originais “versus” resíduos “students” não considerados, para ambos os casos (MA9 e MA9C1).

No caso do SFRC sem cimento, a dispersão dos resíduos é praticamente nula pois, a distância entre a recta de ajuste (situação ideal) e o valor dos resíduos originais é reduzida, na maioria dos casos (resíduos originais coincidem com os valores ideais).

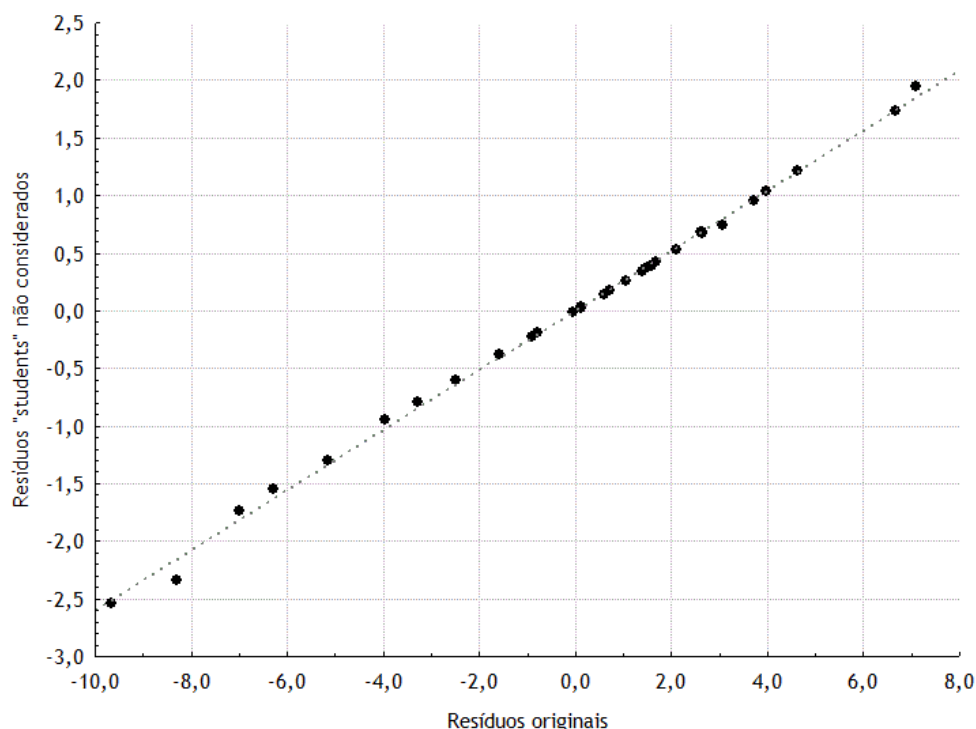


Figura 89: Resíduos originais “versus” resíduos “students” não considerados, no caso do SFRC sem cimento (MA9).

No caso do SFRC com cimento (figura 90), os resíduos não coincidem com a situação ideal (não estão sob a recta). Estes tendem a aglomerar-se na proximidade da recta, existindo apenas dois valores mais distantes. No entanto, o erro máximo é quase simétrico e o desvio

dos resíduos está no intervalo considerado ($\pm 0,05$). O que nos informa que o modelo adoptado no primeiro caso é mais significativo do que no segundo.

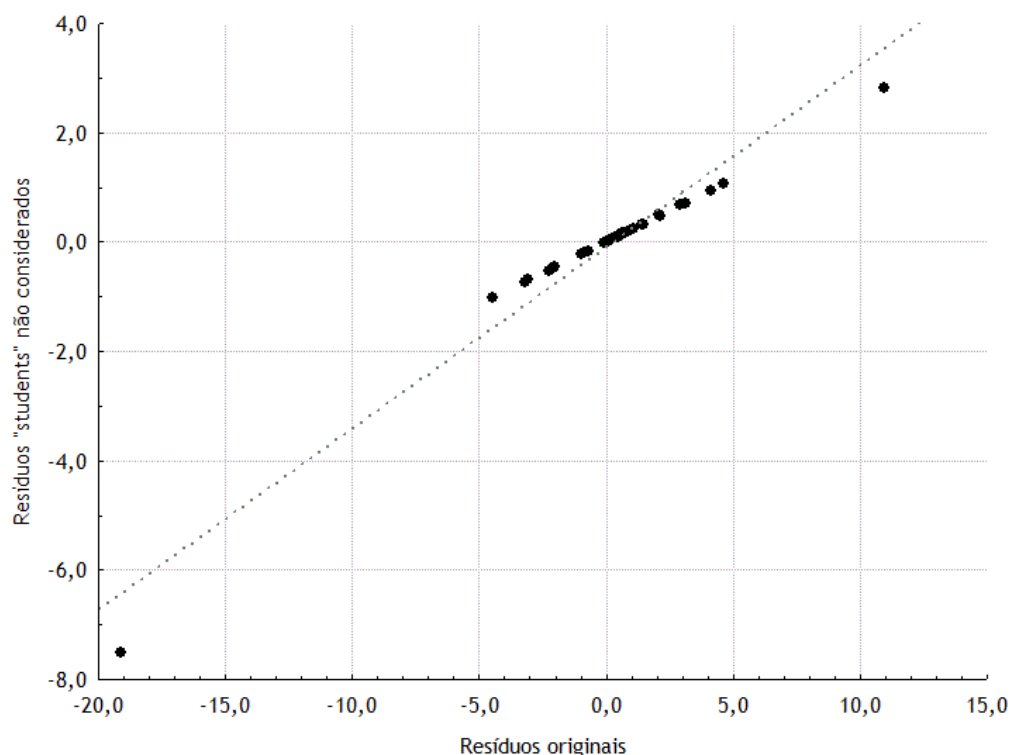


Figura 90: Resíduos originais versus resíduos “students” não considerados, no caso do SFRC com cimento (MA9C1).

Nas figuras 91 e 92 apresentam-se os valores observados “versus” resíduos originais, para ambos os casos (MA9 e MA9C1).

No caso do SFRC sem cimento (figura 91) os valores observados para o MoR “versus” os resíduos originais encontram-se distribuídos num intervalo entre os 20 a 57 MPa. Observa-se que os resíduos originais se encontram favoravelmente distribuídos em relação a linha neutra (zero). Existem apenas dois valores para os resíduos mais distantes.

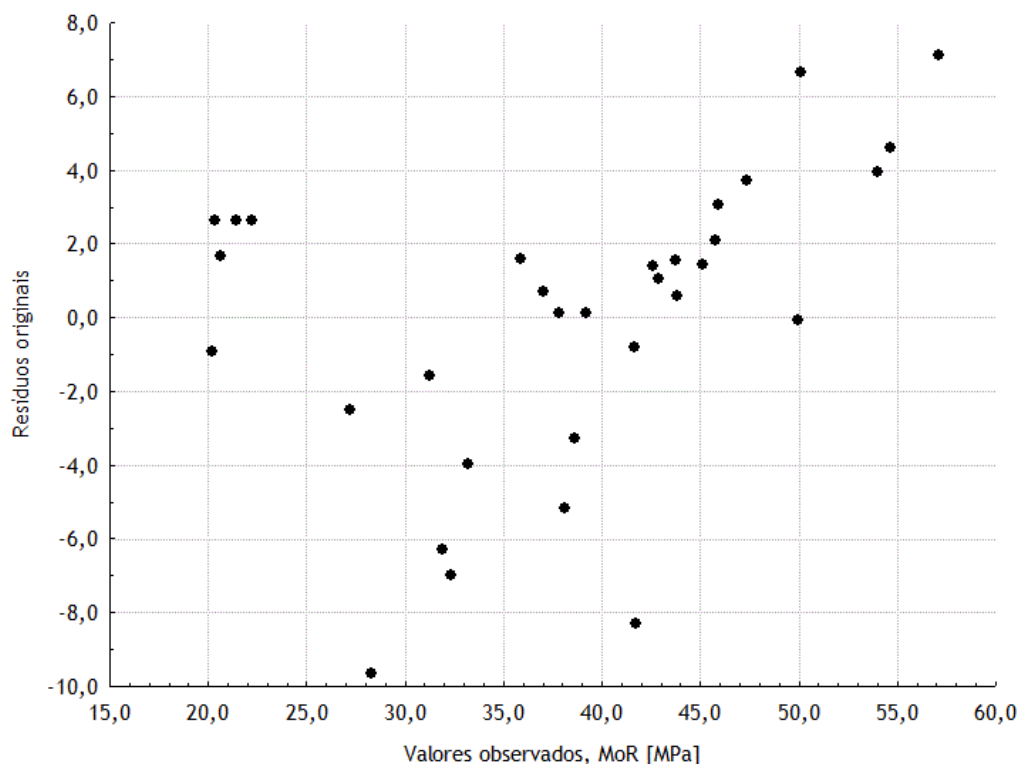


Figura 91: Valores observados “versus” resíduos originais, no caso do SFRC sem cimento (MA9).

No caso do SFRC com cimento (figura 92), os resíduos “versus” os valores observados tendem a formar duas “nuvens” de dispersão e apenas um dos resíduos se encontra afastado dos restantes. No entanto, apresentam-se distribuídos favoravelmente em relação a linha neutra (zero). Este facto informa-nos que no segundo caso, existem valores observados muito próximos entre si, mas divididos em dois grupos.

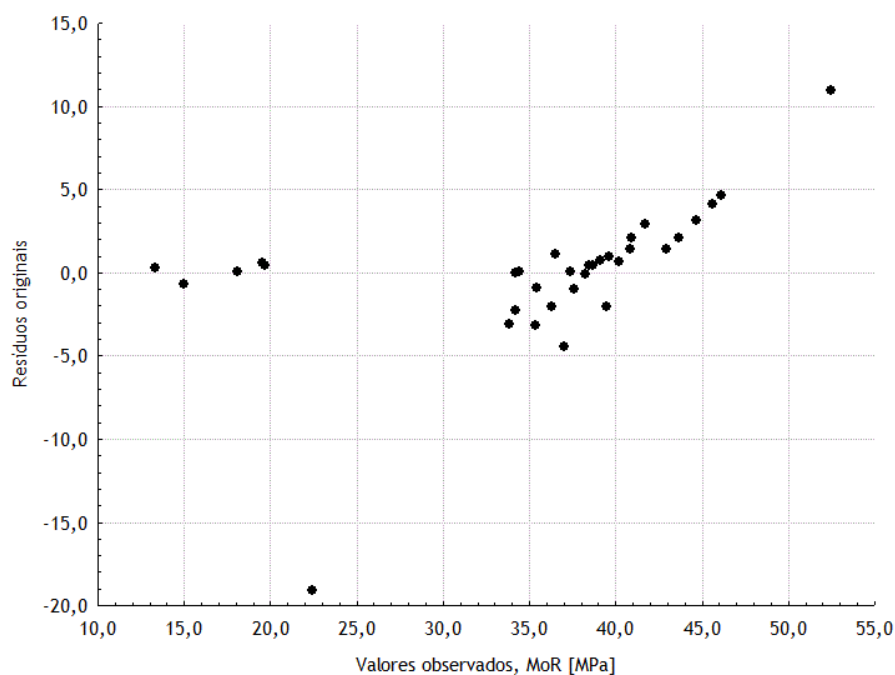


Figura 92: Valores observados “versus” resíduos originais, no caso do SFRC com cimento (MA9C1).

Nas figuras 93 e 94 apresentam-se os valores observados “versus” valores previstos, para ambos os casos (MA9 e MA9C1).

No caso do SFRC sem cimento (figura 93) os valores de MoR previstos pelo modelo escolhido acompanham os valores observados experimentalmente. Não se observam “nuvens” de valores quer previstos quer observados, o que indica que não existe uma “dependência” notável do MoR nos ensaios para a avaliação da variação da resistência mecânica em função das temperaturas aplicadas (300, 600, 900, 1000, 1200 e 1500°C). Observa-se porém que os valores previstos de MoR pode variar entre os 17 e 50 MPa.

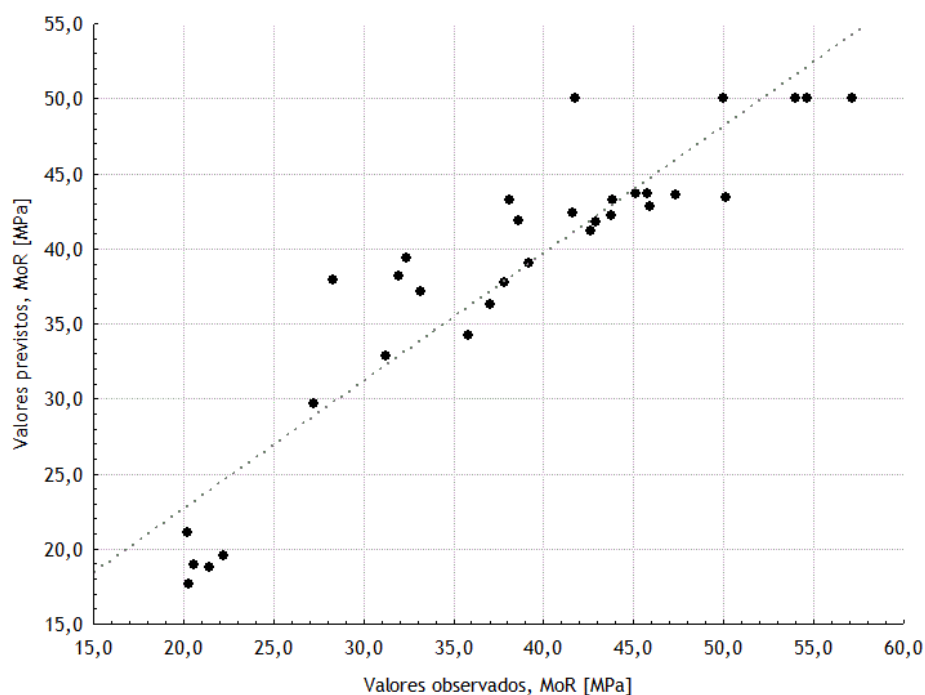


Figura 93: Valores observados “versus” valores previstos, no caso do SFRC sem cimento (MA9).

No caso do SFRC com cimento (figura 94) existem seis valores para o MoR observado que coincidem com o valor previsto pelo modelo escolhido. Três valores afastam-se do valor previsto ideal. Mas os restantes resultados tendem a formar um grupo de dados cujas resistências mecânicas previstas são de aproximadamente 35 a 47 MPa.

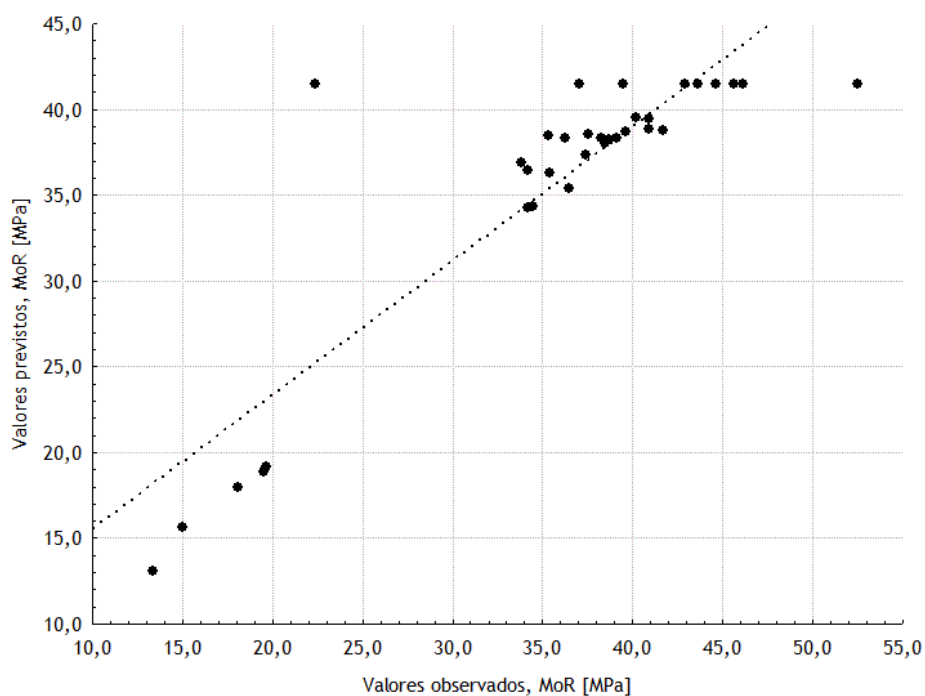


Figura 94: Valores observados “versus” valores previstos, no caso do SFRC com cimento (MA9C1).

Nas figuras 95 e 96 apresentam-se os valores previstos “versus” resíduos originais, para ambos os casos (MA9 e MA9C1).

No caso do SFRC sem cimento (figura 95) os valores previstos para o MoR “versus” os resíduos originais encontram-se distribuídos num intervalo entre os 17 a 50 MPa. E observa-se que existe uma tendência para se obterem valores de MoR de 20, 40 e 50 MPa. Os resíduos encontram-se aleatoriamente mas favoravelmente distribuídos em relação a linha neutra (zero).

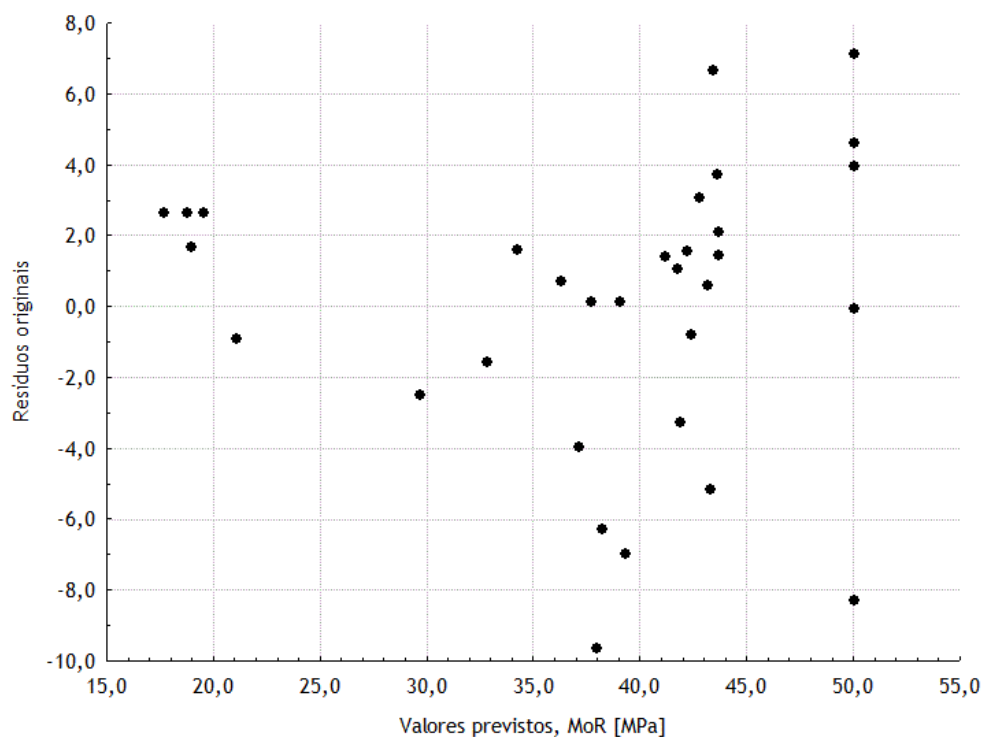


Figura 95: Valores previstos versus resíduos originais, no caso do SFRC sem cimento (MA9).

No caso do SFRC com cimento (figura 96), os valores de MoR previstos estão agrupados em dois grupos distintos: ~15 e ~40 MPa. Observa-se ainda na figura 96 que apenas um dos resíduos se encontra afastado dos restantes, mas não se excluiu pois optou-se por trabalhar com todos os resíduos, mesmo os mais desfavoráveis (assim como na secção anterior).

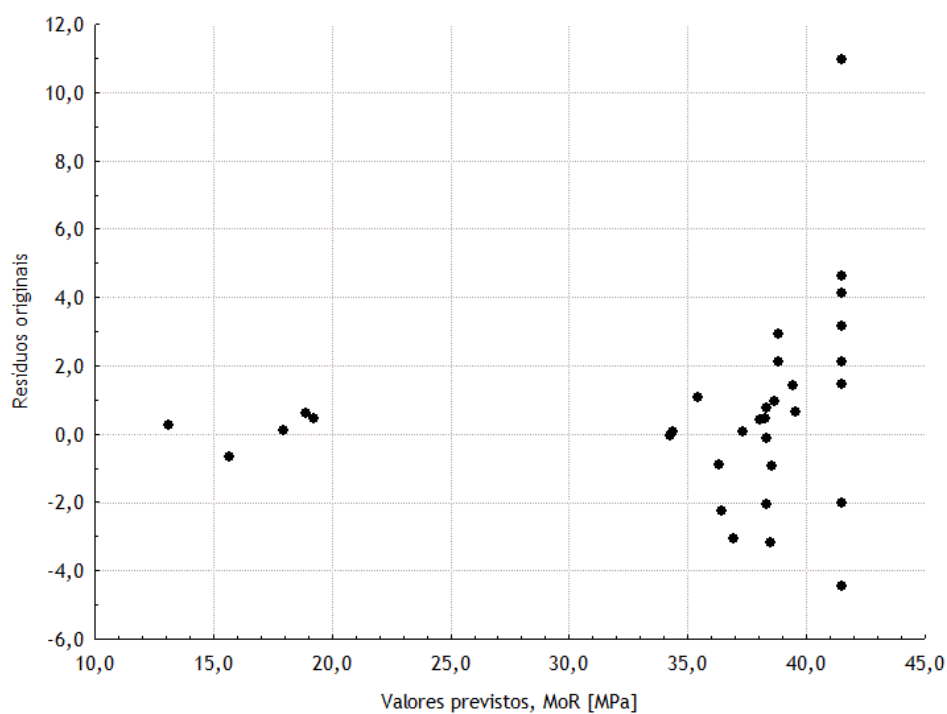


Figura 96: Valores previstos “versus” resíduos originais, no caso do SFRC com cimento (MA9C1).

Nas figuras 97 e 98 apresentam-se o número de casos “versus” resíduos originais, para ambos os casos (MA9 e MA9C1).

No caso do SFRC sem cimento (figura 97), os resíduos originais encontram-se favoravelmente distribuídos quer na parte positiva como negativa. Observam-se apenas dois casos mais dispersos.

Observa-se ainda na figura 97, que o número de casos analisados foi suficiente para a validação do modelo escolhido. O mesmo acontece para o caso do SFRC com cimento (figura 98), embora a dispersão dos resíduos originais seja claramente menor (na globalidade) em relação ao primeiro caso. Mas note-se apenas que um dos resíduos está bem afastado da linha neutra (zero). No entanto, como nos casos anteriores, o mesmo manteve-se na validação do modelo.

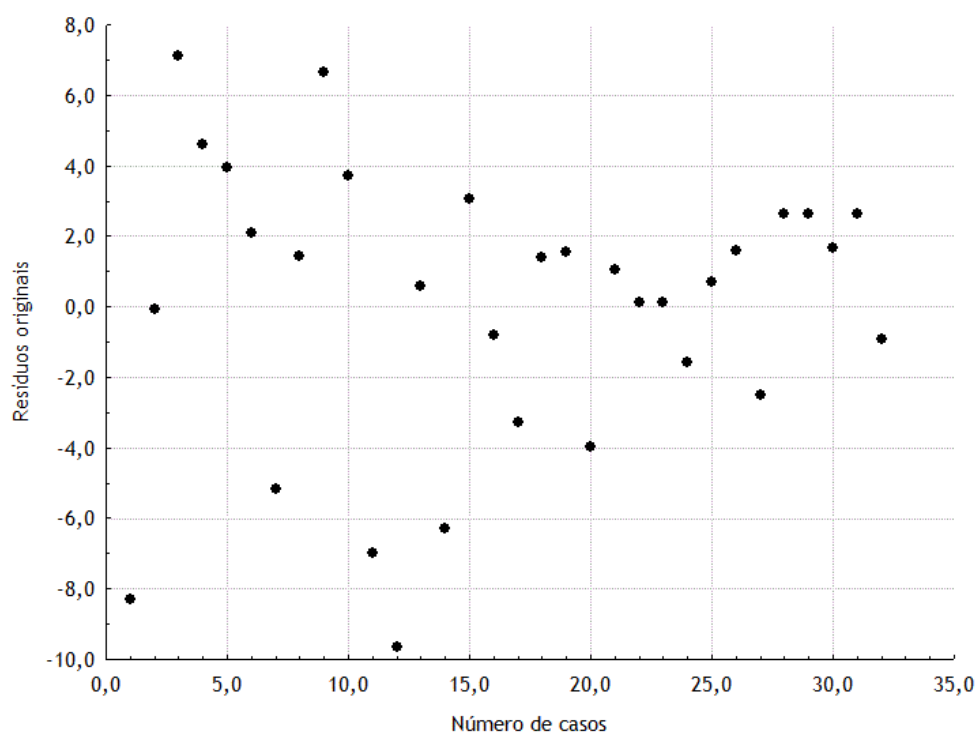


Figura 97: Número de casos “versus” resíduos originais, no caso do SFRC sem cimento (MA9).

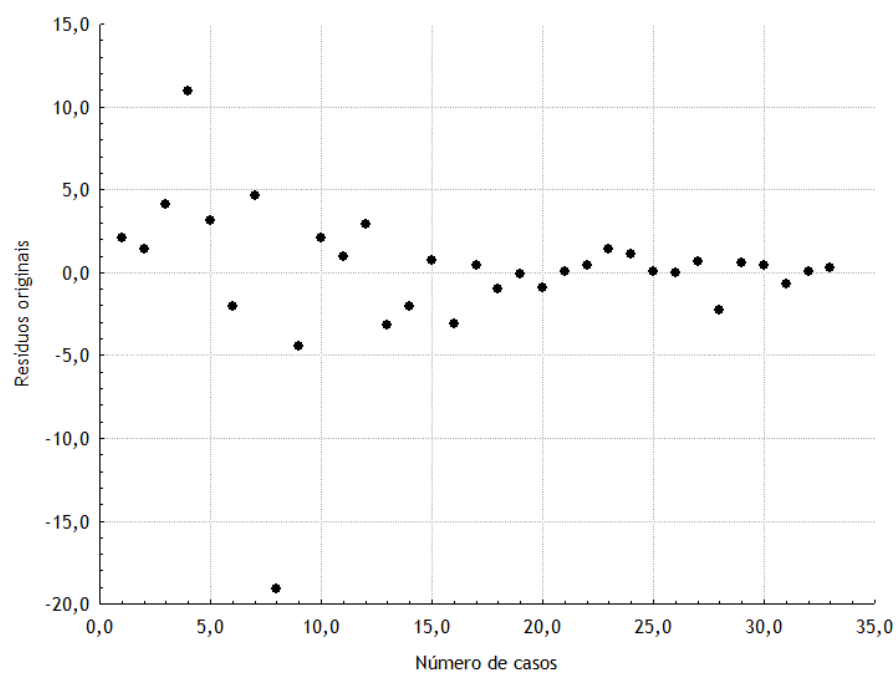


Figura 98: Número de casos “versus” resíduos originais, no caso do SFRC com cimento (MA9C1).

Lista das publicações resultantes do trabalho de investigação realizado, no período Fevereiro de 2008 a Julho de 2011

Artigos em revistas de circulação internacional com arbitragem científica

- Silva, A.P.; Segadães, A.M.; Pinto, D.G.; Oliveira, Luiz.; Devezas, T.C.-“*Effect of particle size distribution and calcium aluminate cement on the rheological behaviour of all-alumina refractory castables*”, submitted in February (2012) to Powder Technology.
- Pinto, D.G.; Silva, A.P.; Segadães, A.M.; Devezas, T.C.- “*Thermomechanical evaluation of self-flow ceramic composites with and without the addition of aluminate cement*”, accepted for publication in Ceramics International (DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.12.062>), artigo completo no anexo 2 AA.
- Silva, A.P.; Pinto, D.G.; Segadães, A.M.; Devezas, T.C.-“*Designing particle sizing and packing for flowability and sintered mechanical strength*”, Journal of the European Ceramic Society, V.30, 2010, pp.2955-2962 (artigo completo no anexo 2 A)).
- Pinto, D.G.; Silva, A.P.; Segadães, A.M.; Devezas, T.C.-“*Influence of surface area in the flowability behaviour of self-flow refractory castables*”, Materials Science Forum, V.636-637, 2010, pp.124-129 (artigo completo no anexo 2 B)).

Publicações em actas de encontros científicos

- Silva, A.P.; Pinto, D.G.; Segadães, A.M.; Devezas, T.C.- “*Reparação de revestimentos refratários com argamassas sem cimento*”, IV Congresso Luso-Espanhol de Cerâmica e Vidro (CLECV), Aveiro, Portugal, Novembro, 2011 (aceite).
- Pinto, D.G.; Silva, A.P.; Devezas, T.C.; Segadães, A.M.-“*Influence of Aluminate Cement on HMoR Behaviour of Refractory Composites*”, 16th International Conference on Composite Structures (ICCS16), Faculty of Engineering, University of Porto, Portugal, June, 2011 (resumo no anexo 2 C)).
- Pinto, D.G.; Silva, A.P.; Devezas, T.C.; Segadães, A.M.-“*Thermal Shock damage on Self-Flow Refractory Castables*”, Abstract books of VI International Materials Symposium, XV Meeting of SPM (Portuguese Society for Materials), Guimaraes, Portugal, April, 2011, pp.77 (resumo no anexo 2 D)).
- Silva, A.P.; Pinto, D.G.; Segadães, A.M.; Devezas, T.C.-“*The Effect of Particle Size Distribution on the Properties of Refractory Castables*”, 50º Congreso de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio (SECV), October, Madrid, Spain, 2010 (resumo no anexo 2 E)).
- Pinto, D.G.; Silva, A.P.; Wegrzyn, T.J.; Devezas, T.C.; Segadães, A.M.-“*Tempo de Presa de uma Pasta Refractária de Alta Alumina*”, Encontro Nacional de Materiais e Estruturas Compósitas (ENMEC2010), Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, Portugal, Setembro, 2010, pp.1-6 (resumo no anexo 2 F)).

- Silva, A.P.; Pinto, D.G.; Afonso, F.S.; Segadães, A. M.; Devezas, T.C.-“*Optimização reológica da pasta fresca de um betão refractário de alta alumina*”, Encontro Nacional de Materiais e Estruturas Compósitas, Universidade do Porto, Porto, Setembro, 2010, pp.1-6 (resumo no anexo 2 G)).
- Silva, A.P.; Pinto, D.G.; Devezas, T.C.; Segadães, A.M.-“*Thermo Mechanical Comparison Between SFRC With No Cement and Similiar Ultra Low Cement Castable*”, International Conferences on Modern Materials and Technologies (CIMTEC), June, Florence, Italy, 2010 (resumo no anexo 2 H)).
- Silva, A.P.; Pinto, D.G.; Segadães, A.M.; Devezas, T.C.-“*Designing Particle Sizing and Packing For Flowability and Sintered Mechanical Strength*”, S6-5; Book of abstract for the Shaping 4 - Fourth International Conference on Shaping of Advanced Ceramics (ISBN: 978-84-692-7117-9)), November, Madrid, Spain, 2009 (resumo no anexo 2 I)).
- Pinto, D.G.; Silva, A.P.; Devezas, T.C.; Segadães, A.M.-“*Influência da densidade de empacotamento nas propriedades mecânicas de betões refractários de 100% alumina*”, in: ENGENHARIAS’2009, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal, 2009, pp.1-6 (resumo no anexo 2 J)).
- Afonso, F.; Pinto, D.G.; Silva, A.P.; Oliveira, L.; Segadães, A.M.; Devezas, T.C.-“*Determinação dos Parâmetros Reológicos de uma Pasta Refractária de Alta Alumina*”, in: ENGENHARIAS’2009, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal, 2009, pp.1-6 (resumo no anexo 2 K)).
- Silva, A.P.; Pinto, D.G.; Devezas, T.C.; Segadães, A.M.-“*Effect of aggregate size composition on properties of fresh and sintered all-alumina castables*”, in: Proc. of the Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR), Salvador, Brasil, 2009 (Cd-Rom,187), pp.1-6 (resumo no anexo 2 L)).

Comunicações orais por convite

- Silva, A.P.; Pinto, D.G.; Matias, J.; Wegrzyn, T.-“*Hygiene and Safety in Manufacture of Ceramic Composites*”, I Conferência Científica de Gestão da Produção e Engenharia - Design - Saúde - Ambiente, Escola Superior de Gestão e Protecção no Trabalho, Szczyrk, Polónia, Novembro, 2008, pp.1-13.

Partes de livros

- Silva, A.P.; Pinto, D.G.; Matias, J.; Wegrzyn, T.-“*Hygiene and Safety in Manufacture of Ceramic Composites*”, Praca - Zdrowie - Srodowisko, Redakcja naukowa, Janusz Miroslawski, Tomasz Wegrzyn, Katowice, Poland, 2008, pp.129-137.

Posters

- Pinto, D.G.; Silva, A.P.; Devezas, T.C.; Segadães, A.M.-“*Variação da velocidade de propagação sónica e do módulo de elasticidade dinâmico, em choque térmico, de um concreto refractário de 100% de alumina*”, 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat), Campos do Jordão, São Paulo, Brasil, Novembro, 2010, pp.880-890 (resumo no anexo 2 M)).

- Pinto, D.G.; Silva, A.P; Segadães, A.M.; Devezas, T.C.-“*Effect of calcium aluminate cement on the mechanical strength of self-flow refractory castables*”, 50º Congreso de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio (SECV), October, Madrid, Spain, 2010 (resumo no anexo 2 N)).
- Pinto, D.G.; Silva, A.P.; Devezas, T.C.; Sagadães, A.M.-“*Thermal shock damage on self-flow refractory castables of alumina*”, Junior Euromat (the mayor event for young materials scientists), July, Lausanne, Switzerland (anexo 2 O)).
- Pinto, D.G.; Silva, A.P; Segadães, A.M.; Devezas, T.C.-“*Influence of surface area in the flowability behaviour of self-flow refractory castables*”, V INTERNACIONAL MATERIALS SYMPOSIUM, Materials 2009, Lisbon, April, 2009 (anexo 2 P)).

	ANEXO N°2A	2008-2011
--	------------	-----------

	ANEXO N°2B	2008-2011
--	------------	-----------

	ANEXO N°2C
	2008-2011

	ANEXO N°2D 2008-2011
--	-------------------------

	ANEXO N°2F
	2008-2011

	ANEXO N°2G	2008-2011
--	------------	-----------

	ANEXO N°2H 2008-2011
--	-------------------------

	ANEXO N°21 2008-2011
--	-------------------------

	ANEXO N°2J 2008-2011
--	-------------------------

	ANEXO N°2K	2008-2011
--	------------	-----------

	ANEXO N°2L 2008-2011
--	-------------------------

	ANEXO N°2M 2008-2011
--	-------------------------

	ANEXO N°2N 2008-2011
--	-------------------------

	ANEXO N°20
	2008-2011

	ANEXO N°2P
	2008-2011

*“...o fim de uma caminhada é, e sempre será, o
início de uma outra...”*

Pinto, D.G.;